



Nouvelles approches pour la caractérisation d'électrodes poreuses pour la réduction de O₂: des structures modèles à base de platine aux structures exemptes de métaux nobles

Xi Cheng

► To cite this version:

Xi Cheng. Nouvelles approches pour la caractérisation d'électrodes poreuses pour la réduction de O₂: des structures modèles à base de platine aux structures exemptes de métaux nobles. Catalyse. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2013. Français. NNT: . tel-01022758

HAL Id: tel-01022758

<https://theses.hal.science/tel-01022758>

Submitted on 16 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Pour obtenir le grade de Docteur de
l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

**Nouvelles approches pour la caractérisation
d'électrodes poreuses pour la réduction de O_2 :
des structures modèles à base de platine aux
structures exemptes de métaux nobles**

Présentée par

Xi CHENG

Soutenue le : 20 Décembre 2013

Devant un jury composé de :

Présidente	Nathalie STENOUE	ILV/UVSQ (Versailles)
Directeur	Henri PEREZ	CEA (Saclay)
Co-directeur	Arnaud ETCHEBERRY	ILV/UVSQ (Versailles)
Rapporteurs	François HUET	LISE/UPMC (Paris)
	Frédéric MAILLARD	LEPMI/CNRS (Grenoble)
Examineur	Gérard BIDAN	CEA (Grenoble)
Invité	Loïc ANTOINE	ADEME (Angers)

Remerciements

J'adresse tout d'abord de sincères remerciements à Cécile REYNAUD, directrice du LFP/SPAM/CEA, qui m'a accueilli chaleureusement dans son laboratoire, et aussi pour les moments sympathiques que l'on a partagé (les pots, les discussions...)

J'adresse de profonds remerciements à Henri PEREZ (LFP/SPAM/CEA), mon directeur de Thèse, qui a su me laisser de l'autonomie pour que je cherche les solutions par moi-même et me reconcentrer sur les choses importantes quand je m'éloignais. Il a également toujours été disponible pour répondre à mes questions, et m'a offert la possibilité de présenter mon travail lors des réunions et des conférences nationales et internationales auxquelles j'ai participé. Enfin, il m'a présenté ses « musiques » très sympas !

Très sincèrement, Je voudrais également remercier Arnaud ETCHEBERRY (ILV/UVSQ), mon co-directeur de Thèse : les échanges scientifiques que l'on a eu ont toujours été bénéfiques, très enrichissants, et ont éclairé de belles directions de recherches.

J'adresse des remerciements à Nathalie STEUNOU (ILV/UVSQ) qui a présidé le jury de ma soutenance de Thèse, à François HUET (LISE/UPMC) et Frédéric MAILLARD (LEPMI/CNRS) qui ont rapporté ce travail, et à Gérard BIDAN (CEA, Grenoble), Loïc ANTOINE (ADEME), Henri PEREZ et Arnaud ETCHEBERRY qui ont participé au jury.

Un grand merci à Xuan-tinh THAN, Martine MAYNE et à Mathieu PINAULT pour m'avoir fourni les échantillons de nanotubes azotés, et pour m'avoir également formé pour l'utilisation des fours à recuit.

Merci aux secrétaires Véronique GEREZCY et Jacqueline BANDURA pour leur réponses à toutes les questions diverses et pour leur gentillesse. Je remercie également Dominique PORTERAT pour son aide technique et informatique efficace.

Je voudrais saluer et remercier les trois « reines » Pardis SIMON, Aurélie HABERT et Axelle CASANOVA pour leur humour et gentillesse.

Une pensée chaleureuse à Axelle QUINSAC, Yann LECONTE et Olivier SUBLEMONTIER pour le congrès à Boston...Quel souvenir!

Merci au jeune docteur KINTZ qui m'a sauvé de nombreuses fois pour les mesures MET, si capricieux... Merci également à tous les autres doctorants et post-doctorants : Virginie JORDA, Elodie PARDIEU, Gregory MARCH, Florence VOLATRON, Briac LANFANT, William BAMOGO, Nadège REY, Sarah BOUHADOUN, Jin WANG, Nicolas DEBSKI, Florent TATARD, avec qui nous avons partagés nos états d'âmes...

Au risque d'en oublier, je voudrais, sans les citer tous, remercier très chaleureusement tous les autres collègues au CEA pour ces trois ans inoubliables et agréables.

Je voudrais adresser mes remerciements à Véronique DELAHAYE, secrétaire de l'Ecole Doctorale de l'UVSQ, pour tous les services qu'elle m'a rendus. Egalement un grand merci à Jacky VIGNERON pour les mesures XPS et ses thés qui allaient avec. Merci à Muriel BOUTTEMY pour ses délicieux gâteaux, et un grand merci à tous les autres collègues de l'Institut Lavoisier (Versailles) pour leur accueil, leur aide pour la soutenance de thèse, et tous les autres moments et bons souvenirs que vous m'avez offerts.

Merci à ma famille de Chine et mes amies chinoises pour leur soutien quotidien qui m'a rendu plus sûr et plus fort. Egalement, merci à ma « famille de France » pour avoir chauffé mon cœur... et mon estomac avec votre bonne cuisine française !

Sommaire

GLOSSAIRE	9
Introduction générale.....	11
I. Piles à combustible et nanomatériaux	16
I.I. Généralités sur les Piles à combustible (PAC).....	16
I.II. Pistes de recherches liées à l'optimisation de l'utilisation du platine dans les piles à combustibles.....	21
I.II.1. Optimisation de la quantité de Nafion dans la couche active	21
I.II.2. Développements de nanoparticules multimétalliques.....	22
I.II.3. Optimisation du support conducteur finement divisé de l'électrocatalyseur	23
I.II.4. Optimisation de la qualité de distribution des nanoparticules de platine à la surface du support conducteur finement divisé.....	24
I.III. Electrocatalyseurs de la réduction de O₂ sans métaux nobles : des structures à base de carbone, d'azote et d'un métal de transition aux nanotubes de carbone azotés	29
I.III.1. Electrocatalyseurs à base de carbone, d'azote et d'un métal de transition.....	29
I.III.2. Electrocatalyseurs de la réduction de O ₂ à base de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) synthétisés « <i>in-situ</i> »	32
I.III.2.1. Synthèse de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) « <i>in situ</i> »	32
I.III.2.2. Identification de la nature des sites d'azote dans N-NTC et leurs liens avec l'activité de réduction de O ₂	33
I.IV. Difficultés liées à la caractérisation <i>ex-situ</i> des électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène	36
I.V. Genèse du sujet de thèse	40
II. Electrodes poreuses modèles à base de nanoparticules greffées d'une composante organique et nouvelles approches pour la caractérisation de la réduction de O₂	44
II.I. Elaboration d'électrodes poreuses modèles à base de nanoparticules de platine greffées d'une composante organique, et de nanotubes de carbone	45
II.I.1. Nanoparticules de platine greffées d'une composante organique (NP)	45
II.I.2. Nanotubes de carbone (NTC)	47
II.I.3. Formation des dispersions NP/NTC : contrôle du taux de couverture des NP à la surface des NTC.....	50
II.I.3.1. Surfaces spécifiques des nanotubes et des nanoparticules greffées.....	50
II.I.3.2. Contrôle du taux de couverture NP/NTC	53
II.I.4. Fabrication des électrodes poreuses modèles : contrôle du chargement de platine	56

II.I.5. Résultat de Fluorescence X: vérification du chargement de platine dans l'électrode	60
II.I.6 Mesure d'épaisseur des couches actives	63
II.I.7 Conclusion.....	66
II.II. Nouvelles approches pour la caractérisation électrochimique d'électrodes poreuses en réduction de O₂	67
II.II.1. Mesure électrochimique.....	67
II.II.1.1. Montage électrochimique.....	67
II.II.1.2. Imprégnation des électrodes poreuses par l'électrolyte	68
II.II.2. Nouvelle approche pour mesurer le nombre moyen d'électrons impliqués dans la réduction de l'oxygène (<i>n</i>)	70
II.II.2.1. Pourquoi une nouvelle approche ?	70
II.II.2.2. Quelle approche ?	72
II.II.2.3. Dosage de H ₂ O ₂ par le Système ABTS-HRP : courbe de calibration	73
II.II.2.4. Validation de la méthode de mesure de la sélectivité sur des systèmes électrocatalytiques connus.....	76
II.II.2.5. Evaluation de la méthode de mesure de <i>n</i> sur les structures poreuses modèles NP/NTC	82
II.II.3. Un nouveau paramètre spécifique pour caractériser la réduction de l'oxygène des électrodes poreuses	86
II.II.3.1. Pourquoi un nouveau paramètre ?	86
II.II.3.2. L'aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de l'oxygène	89
II.II.3.3. Variations de S-AO ₂ et de <i>n</i> en fonction du chargement en platine pour les différentes structures NP/NTC	95
II.II.4. Discussion des tendances observées pour <i>n</i> et S-AO ₂ en fonction du chargement en Platine.....	100
II.II.4.1. Sélectivité (<i>n</i>).....	100
II.II.4.2. L'aire de diffusion de l'oxygène spécifique : S-AO ₂	103
II.III. Conclusion	115
III. Electrodes poreuses à base de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) : élaboration et caractérisation de la réduction de O₂ à l'aide des nouvelles approches	118
III.I. Elaboration d'électrodes poreuses à base de nanotubes de carbone azoté.....	119
III.I.1. Nanotubes de carbone azoté (N-NTC)	119
III.I.2. Fabrication des électrodes poreuses à base de N-NTC	121
III.II. Caractérisations électrochimiques des électrodes de N-NTC.....	122
III.II.1. Voltampérométrie cyclique sur électrodes poreuses à base de N-NTC.....	122
III.II.2. sélectivité (<i>n</i>)	128
III.II.3. L'aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de l'oxygène des électrodes de N-NTC	130
III.II.3.1 Détermination de la quantité de fer dans les électrodes par fluorescence X.....	131
III.II.3.2 Mesure d'épaisseur des couches actives	134
III.II.3.3 Détermination de l'aire spécifique S-AO ₂	135

III.III. Variations de S-AO₂ et de <i>n</i> en fonction du chargement en catalyseur sur les structures à base de N-NTC : résultats et discussion	138
III.III. Conclusion	141
IV. Nanotubes de carbone azotés : composition chimique, structure et corrélation type d'azote/réduction de O₂.....	144
IV.I. Caractérisations XPS : composition chimique des N-NTC	145
IV.I.1. Analyse du signal XPS de l'azote N1s avant et après les traitements thermiques	146
IV.I.1.1. Analyse du signal XPS de l'azote N1s dans les N-NTC bruts	146
IV.I.1.2. Analyse du signal XPS de l'azote N1s dans les N-NTC traités thermiquement	152
IV.I.2. Analyse du signal de carbone C1s avant et après les traitements thermiques	159
IV.I.3. Déconvolution ultime du signal XPS N1s des N-NTC bruts ?.....	165
IV.II. Etudes des N-NTC et des NTC non azotés avant et après le traitement thermique par spectroscopie Raman	168
IV.III. Caractérisations électrochimiques : corrélation entre type d'azote et activité de réduction de O₂	175
IV.IV. Etude du rôle du fer dans les N-NTC sur la réponse en réduction de O₂	183
IV.IV.1. Teneur en fer dans les N-NTC et traitements thermiques.....	183
IV.IV.2. Elimination du fer dans les N-NTC par traitement électrochimique en oxydation	185
IV.IV.3. Etude de la réponse électrochimique des N-NTC après l'élimination du fer par le traitement électrochimique en oxydation	193
IV.V. Conclusion	196
Conclusion générale et perspectives	199
Bibliographie.....	205

GLOSSAIRE

Liste des abréviations couramment utilisées

α Coefficient de transfert de la réduction électrochimique

ABTS colorant 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonate)

AME Assemblage Membrane Electrodes

A_{NP} Aire spécifique des nanoparticules de platine enrobées

A_{NTC} Surface spécifique des nanotubes de carbone

ARN Analyse par Réaction Nucléaire

AO₂ Aire d'électrode poreuse reliée à la réduction de O₂

CVD Chemical Vapor Deposition

FWHM Full Width at Half Maximum

HRP enzyme Horseradish Peroxydase

MWNT Multi-Wall Nanotubes

n sélectivité de la réduction de l'oxygène

NP Nanoparticules de platine enrobes

N-NTC Nanotube de carbone azoté

NTC Nanotube de carbone

PBS Tampon Phosphate Salin

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Pt-BPM Nanoparticules de platine enrobage organique de Bas Poids Moléculaire

Pt-HPM Nanoparticules de platine enrobage organique de Haut Poids Moléculaire

Pt-SEA Aire électroactive de platine

S-AO₂ Valeur spécifique d'aire d'électrode poreuse reliée à la réduction de O₂

Introduction générale

La recherche de nouveaux moyens de production d'énergie est plus que jamais un sujet d'actualité mondiale. Cette préoccupation est due à la raréfaction du pétrole et autres ressources énergétiques d'origines fossiles, aux difficultés environnementales liées à l'émission de CO₂ posées par leur utilisation et à la demande énergétique mondiale sans cesse croissante dont le doublement est projeté d'ici à 2050.

Pour résoudre ces problèmes, de nombreuses voies de production d'énergie (photovoltaïque, éolienne, marémotrice, nucléaire nouvelle génération...) sont développées comme alternatives aux ressources d'origine énergies fossiles très majoritairement utilisées actuellement. Parmi celles-ci, l'hydrogène est un candidat potentiel intéressant, en raison de sa densité énergétique massique élevée (123 MJ.kg⁻¹ par rapport à l'essence 47,2 MJ.kg⁻¹), et du fait que son utilisation ne génère pas directement de gaz à effet de serre. Le développement de la filière hydrogène est cependant suspendu à de nombreuses difficultés liées à sa production, son stockage et sa conversion en énergie.

Pour utiliser l'hydrogène comme source énergétique, et au lieu de le brûler directement, on peut l'utiliser dans des piles à combustible à hydrogène qui permettent de produire une énergie électrique directement utilisable. La conversion de l'hydrogène implique également l'utilisation d'oxygène ; le bilan chimique des réactions impliquées conduit à la formation d'eau. Les intérêts à utiliser les piles à combustibles à hydrogène sont donc multiples : rendement de conversion de H₂ en énergie électrique élevé, absence d'émission de gaz à effet de serre, absence de pollution sonore, applications à de très nombreux domaines d'utilisation depuis les équipements électriques portables, à la production d'énergie résidentielle, jusqu'à leur utilisation dans le domaine des transports...

Nous nous intéressons ici en particulier aux systèmes à basse température (<100°C) tels que la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour Proton exchange Membrane Fuel Cell). Le développement de ces piles à combustible reste entravé par plusieurs difficultés, l'une d'entre elles étant due aux ressources limitées du platine. Ce

matériau est en effet utilisé dans ces dispositifs comme électrocatalyseur des réactions redox se produisant aux électrodes : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode. Le rôle de l'électrocatalyseur dans la pile à combustible est essentiel car il permet d'obtenir un rendement élevé de conversion de l'hydrogène en énergie électrique. Pour contribuer à lever cette difficulté, de nombreuses recherches visent, à court terme, à optimiser l'utilisation du platine dans les électrodes de piles à combustible dans le but d'en minimiser la quantité mise en jeu dans ces dispositifs. A plus long terme, la découverte de matériaux électrocatalytiques exempts de platine (ou d'autre métaux nobles) constitue un autre enjeu majeur.

Dans ce travail de thèse ces deux questions sont adressées en arrière-plan, et servent de support à des travaux de nature plus fondamentale concernant la caractérisation des électrodes de pile à combustible qui sont des structures poreuses permettant l'arrivée des gaz (O_2 et H_2) et dans lesquelles l'électrocatalyseur est incorporé. Les performances des électrocatalyseurs peuvent être bien sûr évaluées lors de tests effectués après l'intégration des électrodes dans une cellule élémentaire de pile à combustible. Ces tests sont longs et leurs résultats dépendent aussi, pour un même système d'électrode, de la manière dont la cellule élémentaire est réalisée. Dans le domaine de l'étude des électrocatalyseurs de pile à combustible, les électrochimistes utilisent différentes techniques et des dispositifs particuliers tels que les électrodes tournantes, pour caractériser les électrocatalyseurs et en particulier la réduction de l'oxygène qui est étudiée dans ce travail. Avec les électrodes tournantes, ce n'est pas l'électrode poreuse proprement dite qui est caractérisée, mais sa composante électrocatalytique. Comme l'indique le titre de ce manuscrit, nous explorons dans ce travail de nouvelles approches pour la caractérisation des électrodes poreuses de pile à combustible. Naturellement, ces approches ne s'opposent pas à l'utilisation des électrodes tournantes mais pourraient être proposées en complément des mesures effectuées à l'aide de ces dispositifs pour la caractérisation de la réduction de O_2 .

Le développement de ces nouvelles approches a été motivé par les caractéristiques des électrocatalyseurs de platine originaux développés au laboratoire et par les difficultés rencontrées pour la caractérisation de la réduction de O_2 à l'aide des électrodes tournantes. Pour étudier et développer ces nouvelles approches, nous nous appuyons sur la réalisation

d'électrodes poreuses modèles comportant du platine comme électrocatalyseur (Chapitre II).

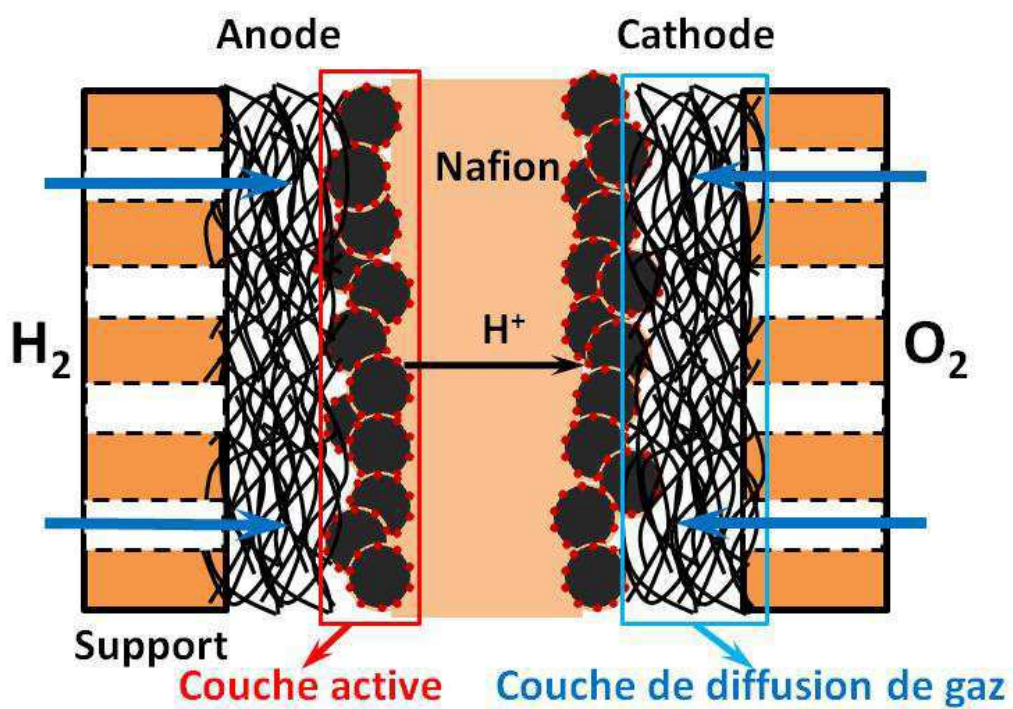
Dans le chapitre III, nous évaluons l'intérêt de ces nouvelles approches sur des structures électrocatalytiques poreuses exemptes de métaux nobles, qui sont réalisées à partir de nanotubes de carbone azotés synthétisés au laboratoire.

Dans le chapitre IV, une étude contribuant à la compréhension de l'origine de l'activité électrocatalytique des nanotubes de carbone azotés vis-à-vis de la réduction de O₂ est présentée.

Compte tenu du travail qui est présenté ici et qui porte sur le développement de nouvelles approches pour la caractérisation des électrodes poreuses dédiées à la réduction de O₂, une bibliographie exhaustive sur les différentes structures électrocatalytiques à base de platine ou exemptes de métaux nobles décrites dans la littérature ne se justifiait pas de notre point de vue (Chapitre I). La fin de ce chapitre introductif concerne certaines difficultés liées à l'utilisation des électrodes tournantes et nous permet d'introduire le travail réalisé au cours de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Edifices Nanométriques du laboratoire Francis Perrin du CEA de Saclay (CEA/DSM/IRAMIS/SPAM-LFP) en collaboration avec l'institut Lavoisier de l'Université de Versailles. Cette thèse a été cofinancée par l'ADEME et le CEA.

Chapitre I. Piles à combustible et nanomatériaux



I. Piles à combustible et nanomatériaux

I.1. Généralités sur les Piles à combustible (PAC)

La première pile à combustible (PAC) a été réalisée en laboratoire par William Grove en 1839. Un siècle après, Francis T. Bacon repris ces études, et proposa un prototype opérationnel (1 kW). Depuis, l'évolution des piles à combustible à hydrogène s'est développée selon différentes directions et a engendré autant de nouvelles technologies :

- Alkaline Fuel Cell (AFC) : ce type de PAC a été utilisé dans la mission spatiale Apollo
- Proton exchange membrane Fuel Cell (PEMFC)
- Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)
- Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)
- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Quels que soient les types de PAC, ils comportent des éléments similaires : deux électrodes poreuses (anode et cathode) séparées par un électrolyte (Figure I-1):

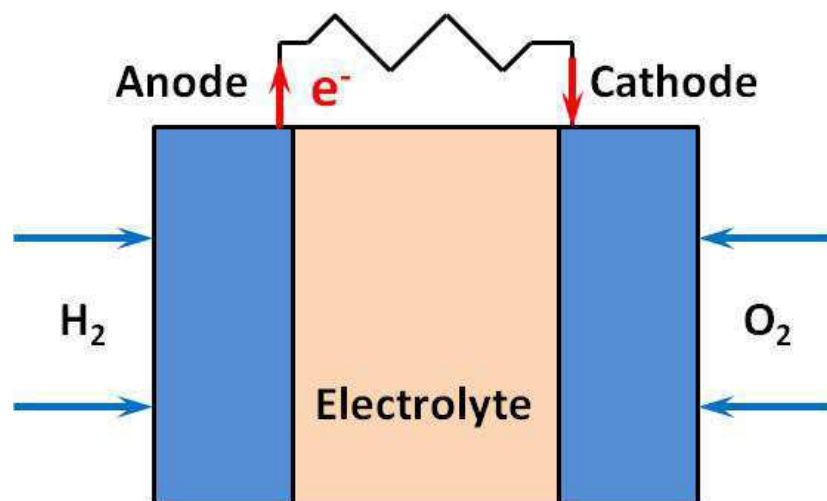


Figure I-1 : Schéma général d'une cellule élémentaire de pile à combustible à hydrogène.

Les réactions d'oxydation du dihydrogène et de réduction du dioxygène se produisent respectivement à l'anode et à la cathode. Ces deux réactions font intervenir des ions qui doivent être transportés d'une électrode à l'autre par l'intermédiaire de l'électrolyte pour fermer le circuit électrique. Les espèces ioniques impliquées dans les réactions redox dépendent du type de pile à combustible considéré (Tableau I-1). Outre la fonction de conduction ionique l'électrolyte isole l'anode et la cathode du point de vue électronique et assure aussi une étanchéité vis-à-vis des échanges de gaz entre l'anode et la cathode.

Type de PAC	Electrolyte	Demi-équations	espèces ioniques impliquées	Température de fonctionnement
Alkaline Fuel Cell (AFC)	KOH	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	OH^-	50-200 °C
Proton exchange membrane Fuel Cell (PEMFC)	Membrane polymère	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	H^+	30-100 °C
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	H_3PO_4	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	H^+	~220 °C
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	Li_2CO_3 et K_2CO_3	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	~650°C
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	Céramique	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	O^{2-}	500-1000 °C

Tableau I-1 : Description des différents types de piles à combustible.

Les piles de type PEMFC sont parmi les plus étudiées car elles concernent un large domaine de champs d'application. L'électrolyte très largement utilisé dans les PEMFC est une membrane à base de Nafion® qui est un polymère perfluoré et portant des groupes acide sulfonique (Figure I-2). Ce type de polymère présente une conductivité protonique élevée, une assez bonne stabilité chimique et constitue un système de référence.

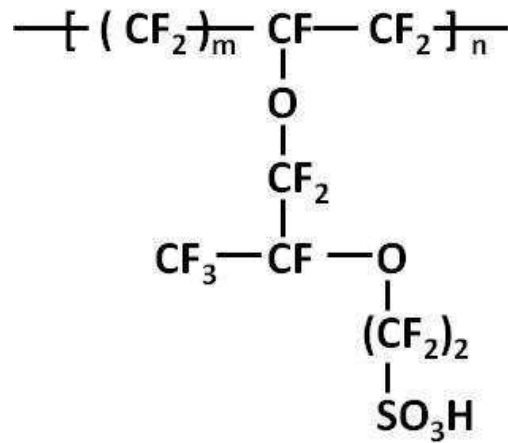


Figure I-2 : Formule semi-développée du Nafion®.

Pour faire fonctionner les piles à combustibles avec un bon rendement, il faut introduire des électrocatalyseurs à l'anode ainsi qu'à la cathode. Le rôle de l'électrocatalyseur est de limiter les surtensions d'activation associées aux réactions d'oxydo-réduction se produisant aux électrodes. La surtension est définie comme l'écart entre le potentiel redox standard E^0 et le potentiel réel auquel apparaît un courant significatif dû aux réactions redox. L'électrocatalyseur de référence est constitué de platine, car c'est le métal qui conduit aux plus basses valeurs de surtension, notamment pour la réaction de réduction de O_2 qui est particulièrement lente. Les réactions électrochimiques se produisent dans les régions où sont présents à la fois le gaz réactif, l'électrolyte et l'électrocatalyseur. Le concept de « point triple » a donc été proposé⁽¹⁾ pour décrire ce lieu d'arrivée des gaz réactifs et d'échange (arrivée/départ) d'électrons et de protons simultanément. Pour maximiser les échanges et créer un maximum de « points triples », les nanoparticules de platine sont dispersées sur un matériau support, conducteur électronique et de grande surface spécifique.

Le matériau support du platine doit être peu onéreux, bon conducteur électronique, et aussi avoir une bonne inertie chimique. C'est le noir de carbone qui est depuis longtemps le plus utilisé. La Figure I-3 présente le schéma d'un composite platine/carbone et la description de « point triple ».

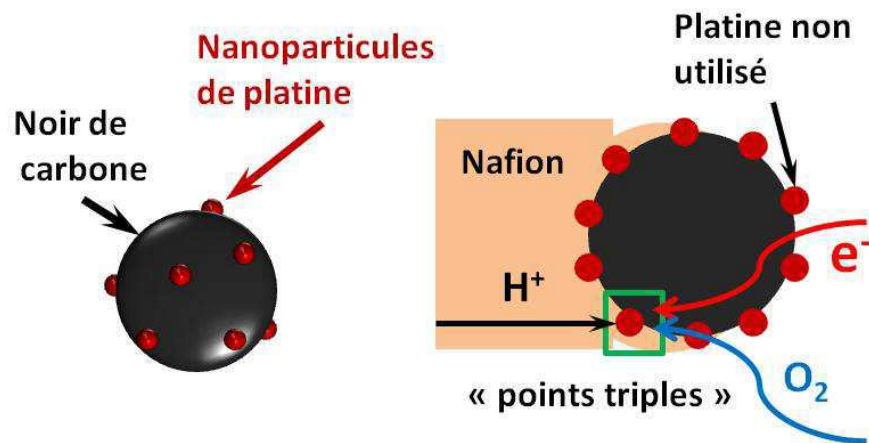


Figure I-3 : Schéma d'un composite platine/carbone (gauche) et illustration du « point triple » (droite).

Le schéma détaillé d'une cellule élémentaire de PEMFC (aussi appelé AME pour Assemblage Membrane Electrode) est présenté sur la Figure I-4.

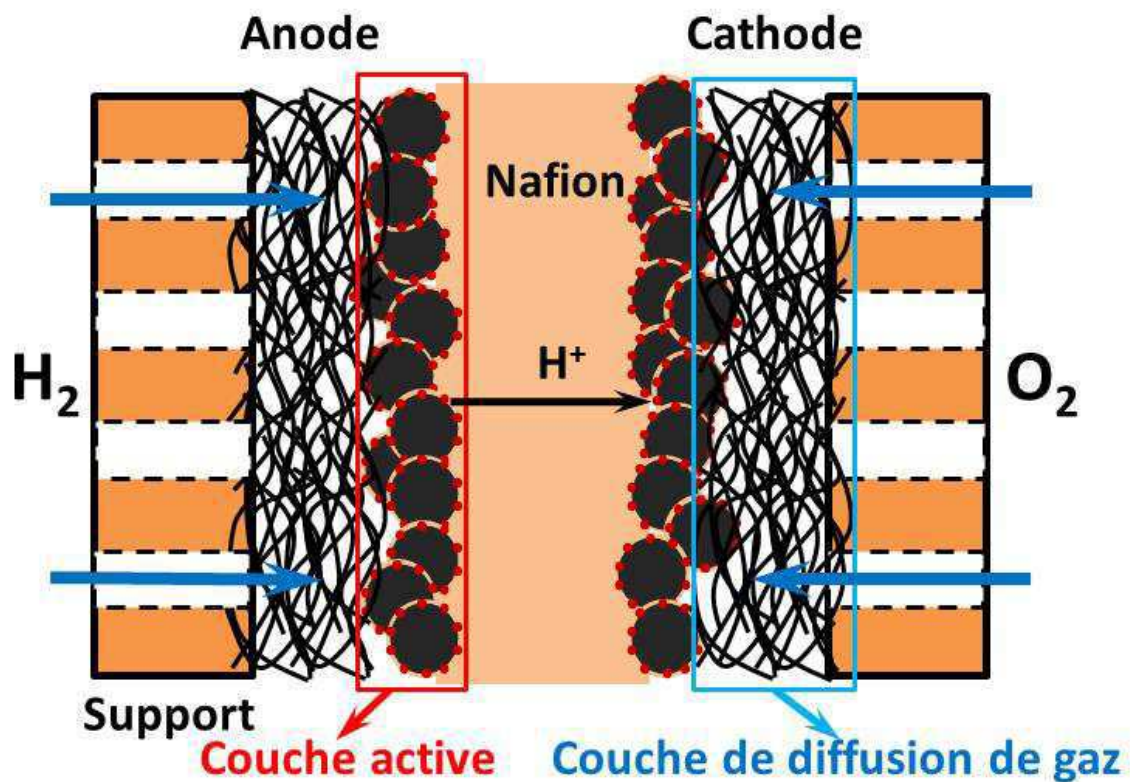


Figure I-4 : Schéma détaillé d'une cellule élémentaire de PEMFC.

La **couche active** est une couche poreuse constituée de composites platine/carbone. Cette couche est en contact direct avec la membrane de Nafion®. La couche active est en général déposée sur un support poreux conducteur électronique permettant l'accès au gaz (mais elle peut être également déposée sur la membrane électrolyte). La couche active est en général imprégnée par une solution contenant du Nafion® de manière à fournir un chemin d'accès aux protons depuis celle-ci jusqu'à la membrane et ainsi créer un maximum de « points triples ». Le support poreux conducteur permettant l'arrivée des gaz est souvent complété d'une couche de carbone microporeux (**couche de diffusion**), cette couche permet d'améliorer la répartition des gaz dans la couche active contenant l'électrocatalyseur. Il est souvent nécessaire d'introduire un produit hydrophobe comme le PTFE (polytetrafluoroéthylène) dans la couche de diffusion et/ou dans la couche active. Le PTFE permet, en particulier à la cathode, d'évacuer l'eau formée et d'éviter le phénomène de « noyage » de l'électrode qui perturbe l'arrivée de l'oxygène.

Au niveau actuel de la technologie, le chargement de platine dans les électrodes commerciales est d'environ $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ ⁽²⁾. Cependant, pour que les piles à combustible puissent connaître un développement significatif, il faut minimiser leur prix de fabrication. Puisque l'électrocatalyseur à base de platine représente une part importante du coût de fabrication des piles à combustible de type PEMFC du fait de sa rareté, de nombreuses recherches visent à minimiser le chargement de platine dans les électrodes sans diminuer les performances. On estime que ce chargement ne devrait pas excéder $0,03 \text{ mg.cm}^{-2}$ d'ici à 2015 ⁽³⁾. Il existe donc environ un facteur 10 entre la quantité de platine contenue dans les électrodes commerciales actuelles et cette valeur cible. Cependant, il est très difficile de maintenir ou améliorer la performance des AME de manière durable en minimisant le chargement de platine dans la couche active. Pour atteindre ce but, différentes pistes sont proposées comme par exemple: (1) augmenter le taux d'utilisation du platine ; (2) renforcer l'activité de l'électrocatalyseur ; (3) améliorer la structure de la couche active ; ou encore (4) modifier la nature du support carboné utilisé pour le catalyseur. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter brièvement ces aspects.

I.II. Pistes de recherches liées à l'optimisation de l'utilisation du platine dans les piles à combustible

I.II.1. Optimisation de la quantité de Nafion dans la couche active

Dans les électrodes commerciales, on estime que seul 20 à 30 % de l'électrocatalyseur est en fait actif⁽⁴⁾, ce qui est très faible. Ainsi une part très importante du platine introduit dans l'AME ne participe pas à la formation de points triples et est donc inactive. Pour augmenter le taux d'utilisation des électrocatalyseurs, on peut tenter d'optimiser la quantité de Nafion[®] introduite dans la couche active. En effet, quand il y a trop de Nafion[®] dans la couche active, la diffusion du gaz vers les sites catalytiques est ralentie et le courant est limité⁽⁵⁾. Une quantité de Nafion[®] trop importante dans la couche active peut aussi isoler les composites platine/carbone des électrons (le Nafion[®] est un isolant électronique), un tel effet rend une partie du catalyseur inutilisée⁽⁶⁾. D'un autre côté s'il n'y a pas assez de Nafion[®], les ions nécessaires aux réactions redox ne sont pas acheminés jusqu'au catalyseur ainsi rendu inutilisé. La Figure I-5 présente schématiquement les situations où la couche active ne contient pas assez ou trop de Nafion[®].

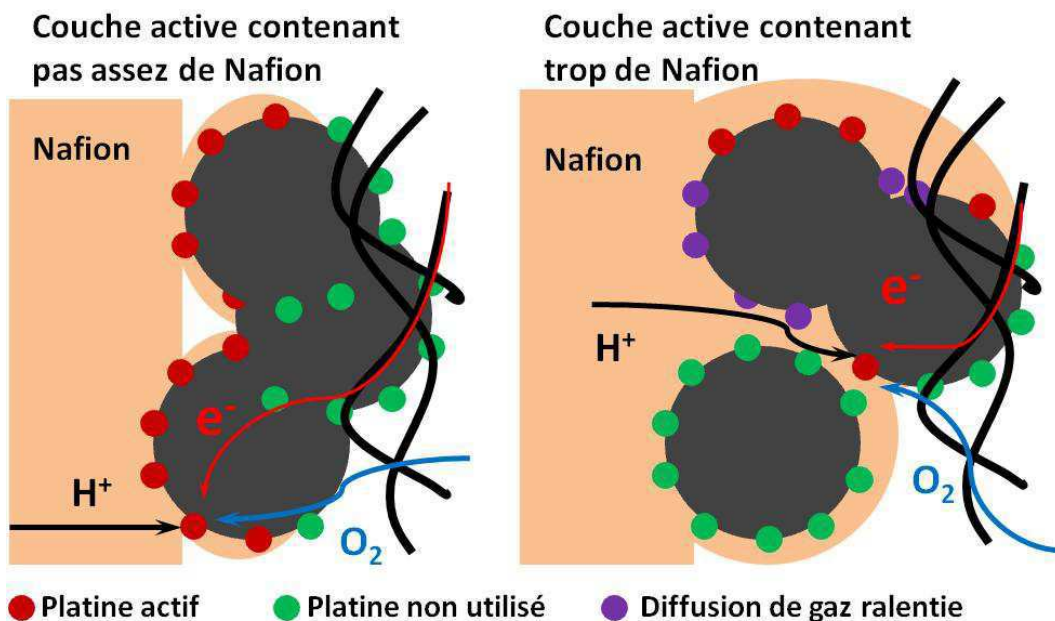


Figure I-5 : Schémas de la couche active contenant pas assez ou trop de Nafion[®].

Tout ceci montre donc que l'optimisation de la quantité de Nafion® dans la couche active peut augmenter le taux d'utilisation de l'électrocatalyseur. Cependant, elle reste un sujet complexe, car la quantité optimale de Nafion® dépend de la méthode de préparation de la couche active, du chargement de platine et de la nature du gaz utilisé à la cathode (air ou O₂) etc.^{(6) (7) (8)}.

I.II.2. Développements de nanoparticules multimétalliques

De nombreuses études concernent la réalisation d'électrocatalyseurs multimétalliques comportant du platine et un ou plusieurs métaux non nobles. Le but est à la fois de minimiser la quantité de platine utilisée mais aussi d'augmenter la performance électrocatalytique du catalyseur lui-même. Mukerjee *et al.*⁽⁹⁾ ont montré que les électrodes à base d'alliages Pt/métal de transition (Pt/Cr, Pt/Co et Pt/Ni) ont des performances améliorées vis-à-vis de la réduction de O₂ par rapport aux électrodes à base de platine pur dans les piles à combustible de type PEMFC. Puis, Tamizhmani *et al.*⁽¹⁰⁾ ont rapporté que les électrocatalyseurs à base d'alliages ternaires de platine Pt/Cr/Cu présentent une activité massique (mA.mg Pt⁻¹) deux fois plus grande que ceux à base de pur platine. De plus, quand les alliages Pt/Cr/Cu sont mélangés avec l'oxyde de cuivre ou chrome, les électrocatalyseurs à base de ce mélange présentent une activité massique (mA.mg Pt⁻¹) six fois plus grande que ceux à base de platine pur. Le développement de ces stratégies concernent également la réalisation de nanoparticules de type « cœur-coquille », dans lesquelles le cœur est constitué de nanoparticules de métal non noble et la coquille est constituée de platine⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. Le problème majeur des électrocatalyseurs à base d'alliages platine-métal de transition est lié à l'instabilité du métal non noble vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi qu'il s'agisse d'alliages ou de structures de types cœur-coquille, les nanostructures sont, avant d'être testées, soumises à des prétraitements (thermiques, lixiviation électrochimique...) visant à tenter d'obtenir des structures organisées plus stables⁽¹³⁾.

I.II.3. Optimisation du support conducteur finement divisé de l'électrocatalyseur

Le noir de carbone est depuis longtemps utilisé comme support d'électrocatalyseur pour la réalisation d'électrodes poreuses de piles à combustible. Une difficulté rencontrée avec ce type de support (Vulcan XC-72R, par exemple) est qu'il présente une proportion importante de micropores dont la taille est de quelques nm. Ainsi, les nanoparticules de platine localisées dans ces microporosités possèdent une accessibilité limitée, elles peuvent se trouver isolées de l'électrolyte (Nafion®) et sont difficiles d'accès pour l'oxygène⁽²⁾⁽¹⁴⁾. De tels effets diminuent l'utilisation optimale du platine dans l'électrode. De plus, même si le noir de carbone présente une bonne inertie chimique, il subit tout de même une certaine corrosion au fil du temps due aux conditions de fonctionnement des PEMFC (acidité élevée, haut potentiel, humidité élevée, température élevée > 80°C). La corrosion se produit à la surface du noir de carbone (formation des espèces de carbone oxydé ou éventuellement de CO₂) pendant le fonctionnement des PEMFC⁽¹⁵⁾. Cette corrosion favorise la migration puis l'agrégation des nanoparticules de platine à la surface des grains de carbone. Tout ceci va contribuer à la diminution de la performance des électrodes des piles à combustible, et accélérer leur dégradation. C'est la raison pour laquelle différents types de support carbonés alternatifs aux noirs de carbone sont étudiés.

On peut ainsi citer le développement d'aérogels de carbone⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. Mais comme nous allons le voir, les nanotubes de carbone (**NTC**) semblent également être des candidats potentiels alternatifs du noir de carbone très intéressants. Comparés aux noirs de carbone, les nanotubes de carbone présentent un certain nombre d'avantages. Ils possèdent une conductivité électronique plus élevée, de 3 à 4 ordres de grandeur (exemple : $\sim 10^4$ S.cm⁻¹ contre 4 S.cm⁻¹ pour le noir de carbone Vulcan XC-72R le plus souvent utilisé)⁽²⁾. Contrairement aux grains de noirs de carbone, les nanotubes de carbone ne possèdent pas ou très peu de micropores dans lesquels des nanoparticules d'électrocatalyseur pourraient se piéger⁽¹⁸⁾. De plus, l'anisotropie des nanotubes de carbone (rapport longueur sur largeur très élevé) conduit, lorsqu'ils sont utilisés pour réaliser une couche active, à une porosité de quelques dizaines à quelques centaines de nm⁽¹⁹⁾. Cette porosité favorise la diffusion des gaz

dans la couche active et donc renforce la performance des électrodes ⁽²⁰⁾. Enfin, les nanotubes de carbone sont plus résistants à la corrosion que les noirs de carbone ⁽²¹⁾. Matsumoto *et al.* ⁽¹⁴⁾ ont par exemple montré que les électrodes à base de platine/nanotubes de carbone ont une performance améliorée par rapport aux électrodes à base de platine/noir de carbone. Dans ce travail de thèse, et pour la réalisation des électrodes modèles à base de nanoparticules de platine étudiées au chapitre II, nous avons utilisé comme support conducteur de l'électrocatalyseur des nanotubes de carbone. C'est pourquoi seuls ces derniers sont considérés dans le paragraphe suivant qui concerne l'optimisation du dépôt de nanoparticules de platine à la surface de son support conducteur finement divisé.

I.II.4. Optimisation de la qualité de distribution des nanoparticules de platine à la surface du support conducteur finement divisé

La performance d'électrodes de pile à combustible dépend de la méthode utilisée pour aboutir à la combinaison des nanoparticules de platine avec le support carboné finement divisé ⁽²²⁾. L'exigence de base est de déposer de manière uniforme, dispersée et durable une quantité de platine contrôlée à la surface du support. Il existe de nombreuses méthodes conduisant au dépôt de nanoparticules d'électrocatalyseur de platine à la surface des nanotubes de carbone. Nous n'en ferons pas ici une description exhaustive pour leur application aux PEMFC ^{(23) (24)}.

Ces méthodes peuvent être classées selon trois catégories différentes qui couvrent à peu près la diversité des méthodes évoquées ci-après (Figure I-6).

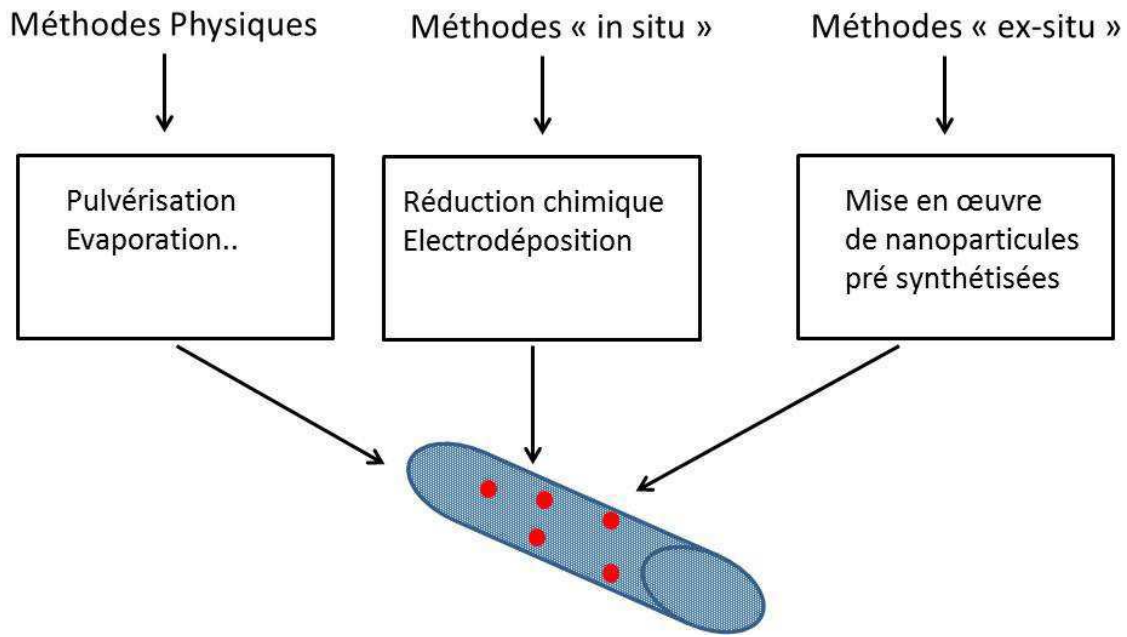


Figure I-6 : Classification schématique des méthodes permettant la réalisation de composites nanotubes de carbone/ nanoparticules d'électrocatalyseur.

En fonction de la méthode choisie, la morphologie et donc l'activité et l'efficacité du platine ne sont pas les mêmes.

- **Méthodes physiques**

Dans cette approche, les nanoparticules de Pt sont par exemple déposées sur les nanotubes de carbone par pulvérisation à l'aide d'une cible en platine. Les nanotubes peuvent être utilisés pour fabriquer une encre qui est ensuite déposée sur un support carboné macroscopique afin de former une couche poreuse sur laquelle les nanoparticules sont déposées. Ils peuvent aussi être directement synthétisés sur un tel support ^{(25) (26)}, l'ensemble étant ensuite utilisé pour le dépôt des nanoparticules. Les méthodes de pulvérisation permettent d'atteindre des chargements en platine faible, leur inconvénient est lié au fait que l'on peut difficilement contrôler la répartition des nanoparticules dans l'épaisseur de la couche de nanotubes.

- **Méthodes « *in situ* »**

Ces approches se caractérisent par le fait que les nanoparticules d'électrocatalyseur sont formées *in-situ*, c'est-à-dire directement à la surface des nanotubes, en général à partir d'un sel de platine en solution. La réduction du sel de platine est ensuite réalisée chimiquement ou par électrochimie. Dans ce dernier cas les nanotubes sont sous forme d'un dépôt solide poreux. Des précurseurs couramment utilisés sont, par exemple, H_2PtCl_6 et K_2PtCl_4 ^{(27) (14)}. Soit le réducteur (comme NaBH_4 , N_2H_4 ou HCHO) est introduit directement dans la dispersion liquide contenant les nanotubes et le précurseur de catalyseur ^{(18) (28)}, soit la dispersion est d'abord séchée, puis réduite ultérieurement sous flux de H_2 par exemple ⁽²⁹⁾. Ces méthodes ont le désavantage de former parfois des agrégats de nanoparticules. Mais l'approche peut être améliorée en fonctionnalisant la surface des nanotubes. Par exemple Li *et al.* ⁽¹⁸⁾ montrent que l'utilisation des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des fonctions oxygénées (les nanotubes de carbone subissant un traitement oxydant à l'aide d'un acide fort) améliore la dispersion des nanoparticules à la surface des nanotubes (Figure I-7). Cependant, bien contrôler le taux de couverture de la surface des nanotubes par les nanoparticules par cette approche reste difficile. Enfin il reste difficile par ces approches *in-situ* de bien contrôler la taille des cœurs des nanoparticules.

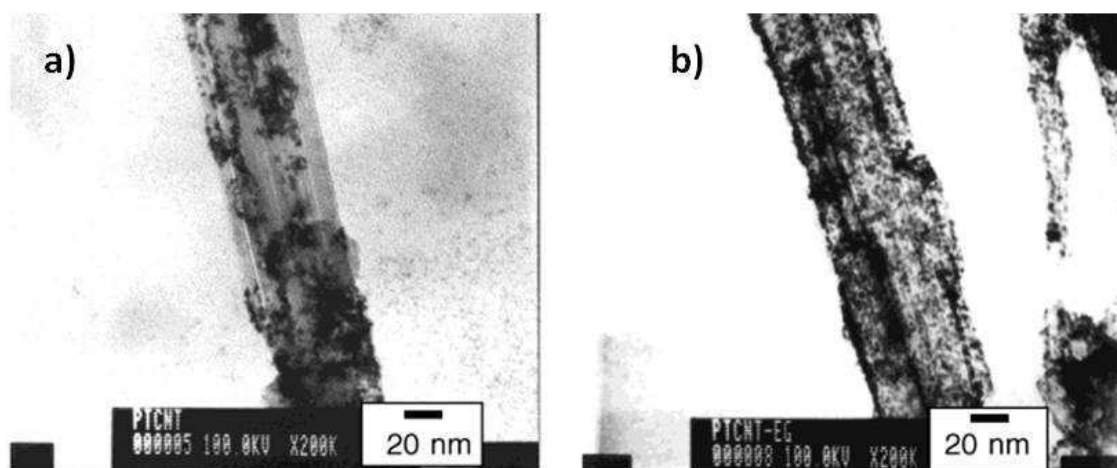


Figure I-7 : Images MET des nanoparticules de platine sur nanotubes non fonctionnalisés a) et fonctionnalisés traitement dans un acide fort par l'acide oxydant b), obtenues par la réduction par HCHO ⁽¹⁸⁾.

- **Méthode « ex-situ »**

Ces méthodes *ex-situ* peuvent être aussi nommées approches « bottom-up » ou approches colloïdales. Elles consistent à utiliser des électrocatalyseurs pré-synthétisés qui vont être ensuite manipulés en solution et nécessitent l'utilisation de stabilisants organiques polymères ou moléculaires. Dans ce dernier cas, l'approche a été décrite par Mu *et al.*⁽³⁰⁾ avec des nanoparticules de platine munies d'un enrobage organique de triphénylphosphine $P-(C_6H_5)_3$ qui sont combinées avec les nanotubes de carbone préparés séparément. L'enrobage organique est choisi de manière à favoriser l'interaction entre les nanoparticules et la surface des nanotubes. La solution de nanoparticules est mélangée avec la dispersion de nanotubes et les nanoparticules se déposent à la surface des nanotubes. Un traitement thermique à 400°C est effectué par ces auteurs sur le composite ainsi formé dans le but d'enlever la couronne organique *a priori* néfaste à l'activité électrochimique. Cependant, ce traitement va également provoquer l'aggrégation des nanoparticules de platine et l'augmentation de la taille des cristallites (Figure I-8).

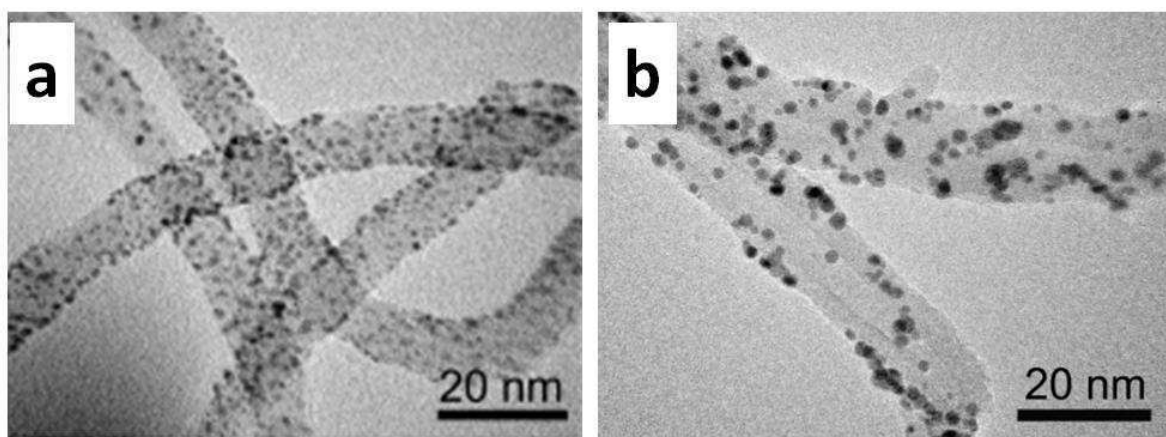


Figure I-8 : Images MET de nanoparticules de platine enrobées par la triphénylphosphine sur les nanotubes avant d'avoir éliminé le stabilisant organique (a) et après avoir éliminé le stabilisant organique par traitement thermique à 400°C (b)⁽³⁰⁾.

Dans ce travail de thèse, nous mettons en œuvre une approche similaire, mais dans laquelle nous n'éliminons pas la couronne organique greffée par des fonctions thionate à la surface des nanoparticules de platine^{(31) (32)}. L'association de ces nanoparticules de platine avec les nanotubes de carbone est facile à mettre en œuvre (mélange de deux liquides). De

plus, le taux de couverture des nanotubes par les nanoparticules peut être contrôlé assez précisément ⁽¹⁹⁾ (Figure I-9). Il est aussi rapporté que les électrodes à base de nanoparticules de platine enrobées / nanotubes de carbone présentent une bonne performance à la cathode ainsi qu'à l'anode de pile PEMFC ⁽³³⁾, sans qu'il soit nécessaire de traiter au préalable les composites afin d'éliminer le greffage organique des nanoparticules. Comme nous le verrons dans le chapitre II, c'est cette approche qui a été utilisée et étendue à de nouvelles particules greffées, pour réaliser des électrodes poreuses modèles à base de platine possédant des caractéristiques bien contrôlées.

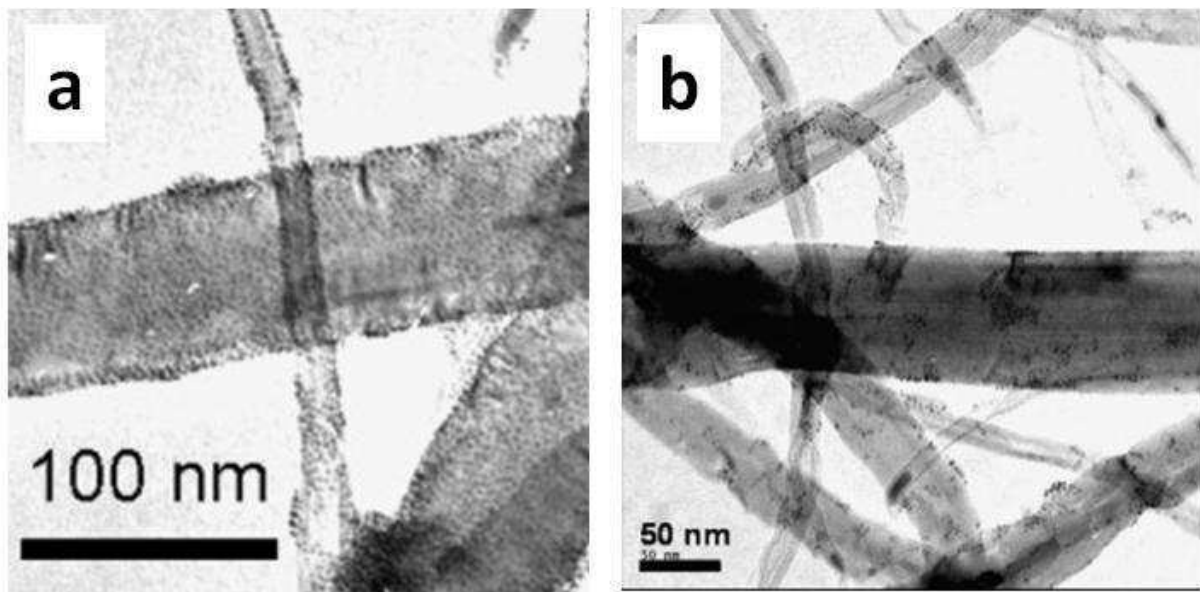


Figure I-9 : Image MET des nanoparticules de platine greffées d'une composante organique déposées sur les nanotubes avec différents taux de couverture : a) 100 %, b) 10 % ⁽¹⁹⁾.

Les paragraphes précédents ont montré les différentes pistes de recherches liées à l'optimisation de l'utilisation du platine dans les assemblages membrane/électrodes formés à partir de ce métal. Cependant, à moyen-long terme, la rareté du platine reste un problème majeur pour le développement significatif des PEMFC. Il convient donc de remplacer totalement le platine par des matériaux alternatifs contenant des éléments chimiques abondants. Dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à des nanotubes de carbone azotés dont la littérature rapporte les potentialités vis-à-vis de la réduction de O₂, en particulier depuis le milieu des années 2000. Ces études découlent en fait de travaux

datant d'une cinquantaine d'années qui ont progressivement conduit au développement d'électrocatalyseurs non nobles à base de structures incorporant du carbone, de l'azote et un métal de transition. Les paragraphes suivants présentent ce cheminement puis quelques-unes des caractéristiques des structures à base de nanotubes de carbone azotés synthétisés selon la méthode utilisée au laboratoire.

I.III. Electrocatalyseurs de la réduction de O₂ sans métaux nobles : des structures à base de carbone, d'azote et d'un métal de transition aux nanotubes de carbone azotés

I.III.1. Electrocatalyseurs à base de carbone, d'azote et d'un métal de transition

Les recherches actuelles sur les électrocatalyseurs de la réduction de O₂ à base de carbone d'azote et d'un métal de transition découlent vraisemblablement d'une publication de Jansinski ⁽³⁴⁾, dans laquelle des macrocycles de type phtalocyanine comportant en leur centre différents métaux non nobles (cuivre, cobalt) montrèrent une activité significative en réduction de O₂.

Une dizaine d'années plus tard, il fut rapporté que la stabilité et la performance électrocatalytique de ce type d'électrocatalyseur pouvaient être améliorées par un traitement thermique dans une atmosphère inerte ⁽³⁵⁾. La littérature rapporte ensuite une série de travaux issus de plusieurs groupes qui utilisent différents macrocycles tétra-azotés comportant différents métaux (phtalocyanine, porphyrines) ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾. Le fer et le cobalt conduisent aux activités et aux stabilités les plus importantes. Le débat sur l'origine et les conditions de formation de ces matériaux évolue dans un premier temps grâce à des études menées par Gupta *et al.* ⁽³⁸⁾. Elles montrent qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des macrocycles métallés, mais que le mélange de macrocycles non métallés avec un sel métallique (acétate) associés à un charbon actif, le tout traité thermiquement, permet

d'enregistrer des activités similaires à celles obtenues à partir des macrocycles métallés. Enfin, il est ensuite montré que la source d'azote peut être différente de celle fournie par les macrocycles (polyacrylonitrile) ⁽³⁹⁾. Cette approche, dans laquelle la source de métal et la source d'azote ne sont pas contenues dans une même espèce chimique est dès lors empruntée par différents groupes et notamment par celui de J-P Dodelet au Canada qui produit plusieurs dizaines de publications en 20 ans sur le sujet. Les plus récentes d'entre elles ⁽⁴⁰⁾ rapportent des progrès importants et des performances en pile s'approchant de celles enregistrées avec le platine. La préparation des catalyseurs utilise des noirs de carbone de grande surface spécifique, de l'acétate de fer, et des précurseurs azotés (phénanthroline ou NH_3). Les précurseurs sont intimement mélangés et traités thermiquement à haute température ($> 800^\circ\text{C}$) sous atmosphère inerte ou sous NH_3 . Les facteurs déterminants pour obtenir des performances élevées sont décrits comme étant liés à la « teneur » en carbone désordonné, à la présence de fer, aux espèces azotées de surface, ou encore aux micropores de la structure ⁽⁴¹⁾.

L'identification des sites à l'origine de l'activité électrocatalytique est extrêmement complexe. Dodelet *et al.* proposent que les sites les plus actifs correspondent à deux azotes de type pyridine dans une configuration de type phénanthroline complexant un ion fer, ce site étant au bord d'une zone de carbone graphitique (Figure I-10).

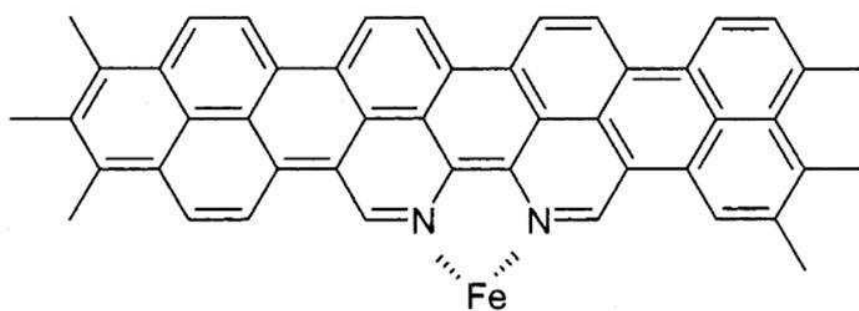


Figure I-10 : Site actifs FeN_2/C pour la réduction de O_2 proposé par Dodelet *et al.* dans les structures formées à partir de précurseurs carboné, azoté et de fer traités à haute température ⁽⁴²⁾.

Cependant, des matériaux à base de carbone et d'azote sans métal présentent aussi une activité de réduction de O_2 ^{(43) (44) (45)}. Il faut indiquer que l'analyse des résultats issus de la littérature est compliquée car une partie très importante des résultats rapportés concerne des études de la réduction de l'oxygène en milieu basique ⁽⁴⁴⁾. Dans la majorité des cas, il semble que les différences de performances observées entre une structure azotée et son analogue non azotés sont beaucoup plus importantes en milieu acide qu'en milieu basique. Il semble également qu'en milieu acide, les structures azotées formées en l'absence d'espèces métalliques sont moins performantes que celles qui en comportent... Ces remarques doivent être cependant relativisées car des différences significatives peuvent apparaître selon la manière dont le catalyseur est mis en œuvre pour la mesure électrochimique. Nous reviendrons sur cet aspect à la fin de ce chapitre. Nous retiendrons à ce stade qu'il n'existe pas finalement de consensus réel sur le rôle exact joué par les sites azotés et/ou les groupes MétalNx/C sur l'activité de réduction de O_2 .

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'intérêt des nanotubes azotés pour l'électrocatalyse de la réduction de O_2 découle vraisemblablement des travaux menés sur les structures FeNx/Carbone. De manière analogue, le très fort intérêt récent ^{(46) (47)} observé pour les structures à base de feuillets de graphène azotés, que nous n'évoquerons pas ici, découle vraisemblablement des travaux publiés sur les nanotubes de carbone azotés. L'introduction de sites azotés dans les nanotubes de carbone peut être réalisée « *ex-situ* », c'est-à-dire à partir de nanotubes synthétisés avec des précurseurs sans azote. Ces méthodes consistent par exemple à mélanger les nanotubes non azotés avec divers précurseurs comportant de l'azote, du carbone et un métal, puis à traiter l'ensemble thermiquement à haute température ^{(48) (49)}. Cependant les premières publications rapportant les propriétés de nanotubes azotés vis-à-vis de la réduction de O_2 concernent des synthèses « *in-situ* » que nous allons présenter brièvement dans le paragraphe suivant. Les objets que nous avons étudiés dans ce travail ont été synthétisés en utilisant cette approche. Les deux paragraphes suivants concernent les structures issues de telles synthèses.

I.III.2. Electrocatalyseurs de la réduction de O₂ à base de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) synthétisés « *in-situ* »

I.III.2.1. Synthèse de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) « *in situ* »

De nombreuses méthodes ont été développées pour synthétiser les nanotubes de carbone dopés à l'azoté par la voie « *in-situ* »:

Pulvérisation cathodique : dans cette méthode, la cible constituée de graphite sert de source carbonée, le gaz N₂ mélangé avec de l'argon sert de source d'azote. Suenaga *et al.* ⁽⁵⁰⁾ ont montré qu'un film de CN_x est d'abord formé sur le substrat (NaCl), puis que la croissance des nanotubes de carbone azotés se produit à la surface de ce film.

Arc électrique : Droppa Jr. *et al.* ⁽⁵¹⁾ ont rapporté la synthèse des nanotubes de carbone azotés par cette méthode. Le catalyseur à base de métal (Fe-Ni-Co : 1 :1 :1) mélangé avec du graphite est introduit dans des trous réalisés dans une électrode également en graphite. La décharge est effectuée sous une atmosphère de N₂/He, les nanotubes de carbone azoté se forment sur les parois de la chambre de synthèse.

Dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour chemical vapor deposition) : Ce type de synthèse utilise un catalyseur de croissance (Fe, Ni, Co) supporté ou généré *in-situ* en étant incorporé aux précurseurs d'azote et de carbone. Ces derniers peuvent être constitués de multiples combinaisons de précurseurs azotés avec ou sans carbone et de précurseurs carbonés.

La méthode CVD est la plus couramment utilisée pour synthétiser les nanotubes de carbone azoté. Elle est relativement facile à mettre en œuvre et permet d'étudier l'effet de différents paramètres de synthèse (nature de précurseur, température de synthèse, rapport entre le précurseur azoté et celui carboné) sur les caractéristiques des nanotubes de carbone azoté.

Les premières publications révélant l'activité des **N-NTC** vis-à-vis de la réduction de O₂ semblent être celles de Maldonado et Stevenson ⁽⁵²⁾ qui utilisent une phthalocyanine de

fer, puis dans un second temps un mélange de ferrocène (précurseur du catalyseur de croissance des nanotubes) et de pyridine, précurseur contenant C et N ⁽⁵³⁾. Enfin dans un troisième temps, les mêmes auteurs rapportent les caractéristiques de **N-NTC** formés à partir de mélanges ferrocène/ammoniac/xylène ⁽⁵⁴⁾. On relève ensuite les travaux d'Ozkan *et al.* ⁽⁵⁵⁾ qui utilisent un procédé de synthèse impliquant des catalyseurs de croissance supportés et de l'acétonitrile en tant que source de carbone et d'azote. Les travaux de ces deux groupes sont à l'origine de nombreuses publications parues depuis, qui utilisent des précurseurs et des catalyseurs très variés, pour synthétiser des **N-NTC** et étudier leurs propriétés en réduction de O₂ ^{(56) (57) (58)}.

Concernant les sites actifs de la réduction de O₂, il faut rappeler que la controverse sur le rôle joué par les sites azotés et/ou les groupes MétalNx/C sur l'activité de réduction de O₂ existe toujours. Cependant, de nombreuses recherches ont montré qu'il y a un lien étroit entre l'activité et la teneur en azote, et certains travaux établissent des liens entre l'activité électrochimique et la présence de certains types de sites d'azote dans les **N-NTC** ^{(59) (60)}. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les résultats relevés dans la littérature concernant l'identification des sites d'azote actifs qui est très majoritairement réalisée à partir d'études par spectrophotométrie de photoélectrons X.

I.III.2.2. Identification de la nature des sites d'azote dans N-NTC et leurs liens avec l'activité de réduction de O₂

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est très largement utilisée pour étudier la nature des sites d'azote dans les nanotubes de carbone azotés. Cette technique permet en effet d'étudier qualitativement et quantitativement les sites d'azote dans les **N-NTC**. Les spectres XPS du signal d'azote N1s sont assez variés selon les paramètres de synthèse choisis (nature du précurseur azoté, rapport entre le précurseur azoté et le précurseur carboné, température de synthèse) (Figure I-11).

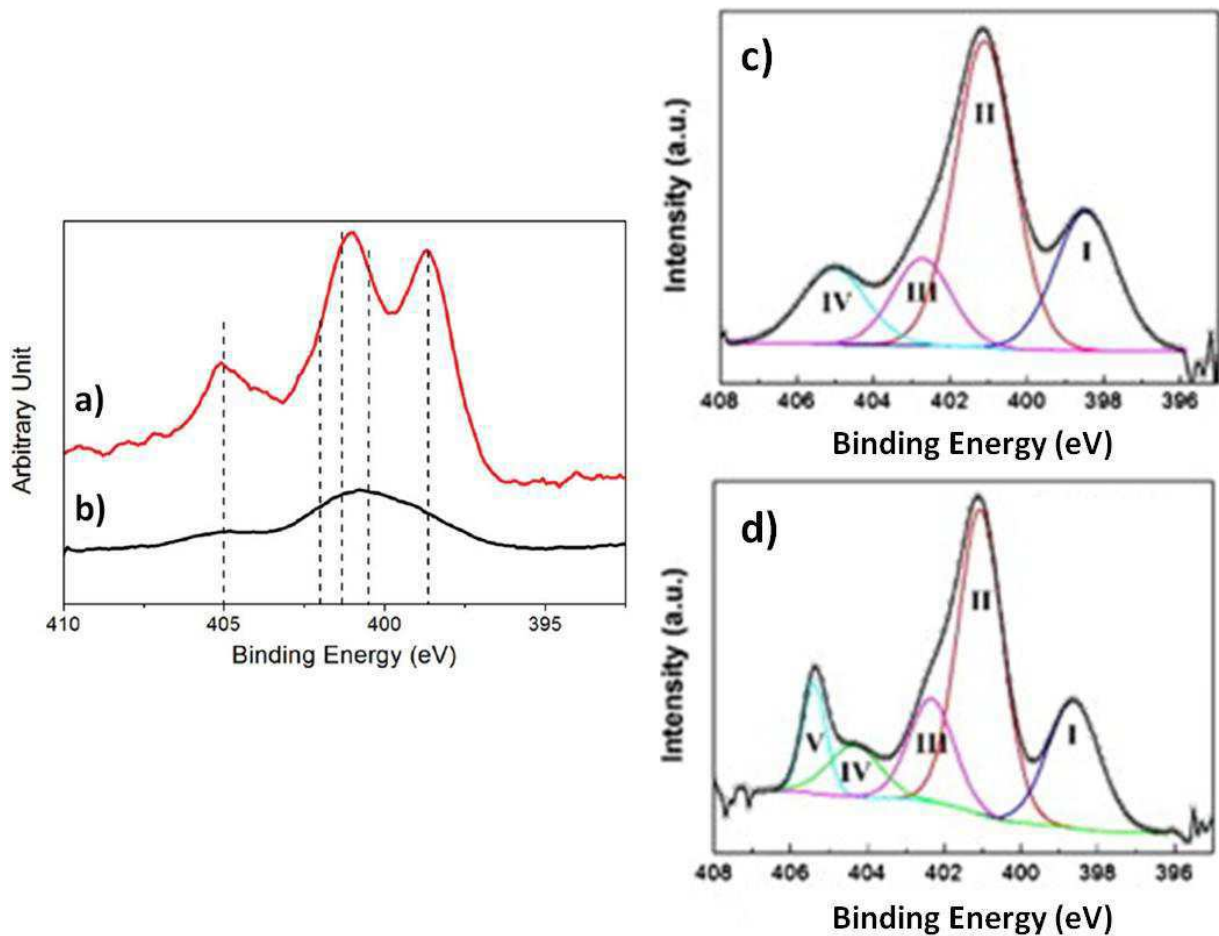


Figure I-11 : Spectres XPS du signal d'azote N1s obtenus pour différentes synthèses de **N-NTC** utilisant le ferrocène comme précurseur de catalyseur de croissance avec différents précurseurs de C et N, différentes teneurs de précurseurs et différentes températures : a) éthylènediamine, 800°C ; b) pyridine, 800°C ⁽⁵⁸⁾; c) et d) sont obtenus avec de la mélamine et de l'éthylène 950°C, mais le rapport mélamine/éthylène est différent ⁽⁶¹⁾.

Cependant il n'existe pas de lien clairement établi entre les conditions de synthèse utilisées et les caractéristiques des sites, ni d'éléments clairs de compréhension liés à la formation de tel ou tel type de site. Le spectre XPS du signal d'azote N1s peut être décomposé à l'aide de plusieurs pics (Figure I-11 c) et b)) ; il est généralement admis que le pic situé vers 398,5 eV est attribué à l'azote de type pyridinique, le pic vers 400,3 eV correspond à l'azote de type pyrrolique et le pic dans la zone 401-403 eV est attribué à l'azote de type graphitique (aussi appelé azote quaternaire). Ces attributions semblent découler de travaux bien antérieurs à ceux menés sur les **N-NTC**, qui ont été menés sur des

charbons bruts et traités thermiquement ⁽⁶²⁾ ⁽⁶³⁾. Pour les pics situés au-dessus de 403 eV, la nature des types d'azote semble moins clairement établie, mais les pics situés dans ce domaine d'énergie sont en général attribués à des espèces azotées oxydées, la pyridine N-oxyde étant souvent citée ⁽⁶⁴⁾. La Figure I-12 présente l'illustration schématique de différents types d'azote ⁽⁶⁴⁾.

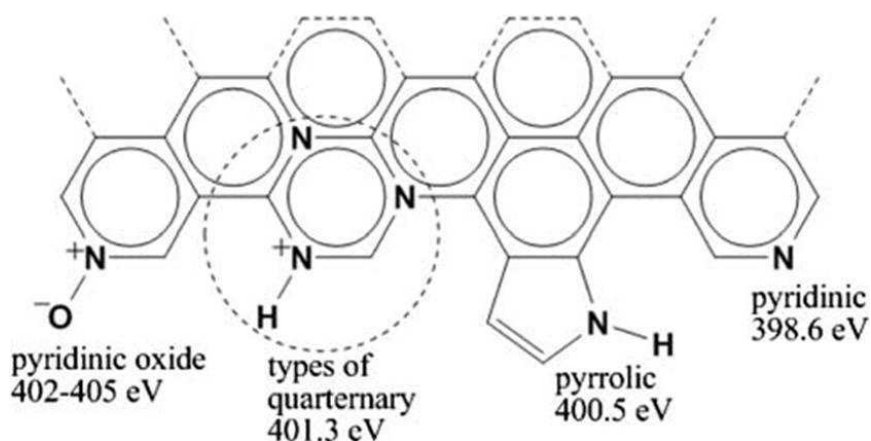


Figure I-12 : Schéma représentant différents types d'azote dans les nanotubes de carbone azoté ⁽⁶⁴⁾.

Rappelons que les spectres XPS du signal d'azote N1s peuvent présenter des différences selon les paramètres de synthèse choisis (Figure I-11). Il est donc possible de faire varier la teneur relative des différents types de site d'azote en modifiant les paramètres de synthèse. Une méthode permettant de tenter de relier l'activité de la réduction de O₂ avec la nature des sites d'azote présents dans les **N-NTC** est donc de comparer les réponses de la réduction de O₂ des **N-NTC** obtenues pour différentes synthèses ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁶⁶⁾. Il semble que l'azote pyridinique et l'azote graphitique sont les responsables de l'activité de la réduction de O₂ des **N-NTC**. Cependant, leurs rôles exacts restent toujours débattus dans la littérature. Il est par exemple rapporté par certains auteurs que l'azote pyridinique est le site le plus actif vis-à-vis de la réduction de O₂ ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾, tandis que d'autres ⁽⁶⁶⁾ proposent que l'activité de la réduction de O₂ dépend de la quantité d'azote graphitique contenue dans les **N-NTC**, et que l'azote pyridinique joue plutôt un rôle dans la diminution de la surtension de la réduction de O₂.

Dans ce travail de thèse, nous allons aussi essayer de progresser sur ces aspects, mais comme nous le verrons nous allons utiliser une autre stratégie basée sur le fait que l'on peut, par des traitements thermiques adéquats, affecter plus ou moins sélectivement certains types d'azote. Certains auteurs ⁽⁶⁷⁾ ⁽⁶⁸⁾ ont observé ces phénomènes sur les **N-NTC**. Plus récemment, cette stratégie a été mise en œuvre pour adresser la question du rôle des différents types de sites azotés sur la réduction de O_2 en milieu basique ⁽⁶⁹⁾.

I.IV. Difficultés liées à la caractérisation *ex-situ* des électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène

Pour caractériser les électrocatalyseurs de la réduction de l'oxygène, les dispositifs d'électrodes tournantes à disque et à disque-anneau sont très largement utilisés (Figure I-13).

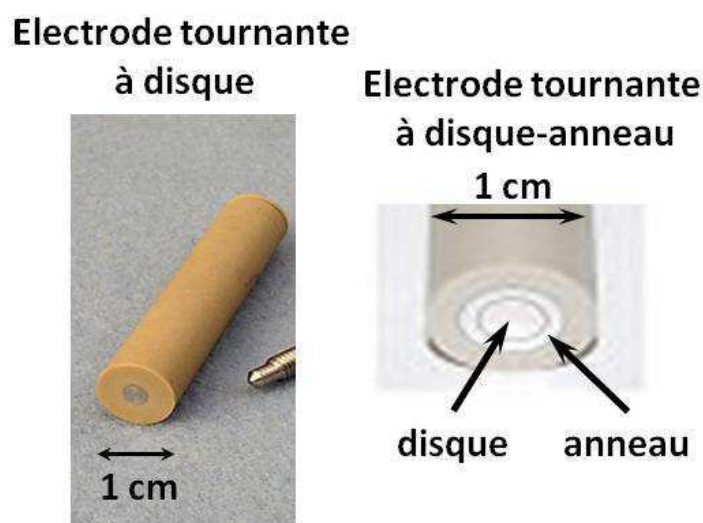


Figure I-13 : Electrode tournante à disque (gauche) et électrode tournante à disque-anneau (droite).

Ces dispositifs permettent de contrôler l'apport de matière (oxygène) au niveau de l'électrocatalyseur qui est déposé sur le disque, en contrôlant la vitesse de rotation de l'électrode, qui permet également d'atteindre un régime de diffusion stationnaire. Différents

paramètres caractéristiques de la réduction de O_2 sont déterminés avec les électrodes tournantes en enregistrant le courant dû à la réduction de O_2 en fonction du potentiel imposé à l'électrode tournante par rapport à une électrode de référence. La Figure I-14 montre l'allure typique d'une courbe de polarisation obtenue avec une électrode tournante.

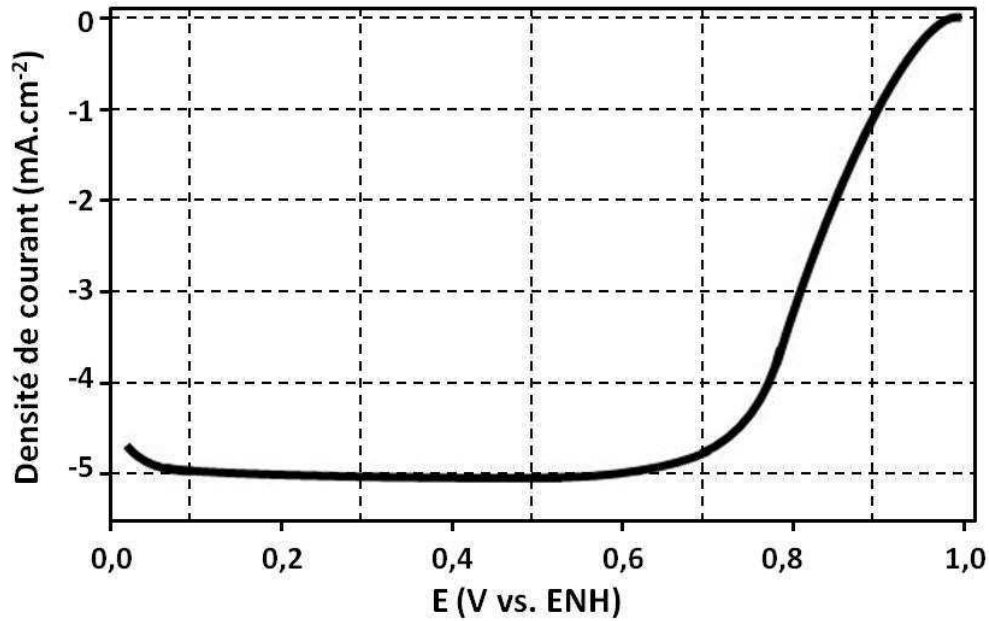


Figure I-14 : Représentation de l'allure d'une courbe de polarisation de réduction de O_2 obtenue sur du platine avec une électrode tournante en milieu acide.

Un paramètre généralement utilisé pour déterminer la performance de l'électrocatalyseur est l'activité massique exprimée en Ampère par mg de catalyseur. Le courant est pris à un potentiel situé légèrement en dessous (50 à 100 mV) du potentiel auquel apparaît un courant significatif dû à la réduction de O_2 .

Un second paramètre important associé à la réduction de l'oxygène sur lequel nous reviendrons au chapitre II est appelé la sélectivité de la réduction de O_2 (notée n), qui correspond au nombre moyen d'électrons transférés par molécule d'oxygène lors de la réduction. En effet, la réduction de O_2 peut conduire, pour les situations extrêmes, exclusivement à la formation d'eau (dans ce cas $n = 4$) ou exclusivement à la formation d'eau oxygénée (dans ce cas $n = 2$). Si la réduction de O_2 produit à la fois H_2O et

H_2O_2 , la sélectivité est comprise entre 2 et 4 électrons. Pour déterminer n on peut utiliser une électrode à disque et exploiter l'équation de Koutecky-Levich ⁽⁷⁰⁾, ou une électrode à disque-anneau. Pour ce dernier système l'anneau entourant le disque est polarisé à un potentiel auquel l'eau oxygénée est oxydée, la comparaison du courant de réduction de O_2 mesuré sur le disque et du courant d'oxydation de H_2O_2 mesuré sur l'anneau permet de calculer n . La valeur n dépend aussi du potentiel imposé pour la réduction de O_2 .

Les électrodes tournantes sont ainsi utilisées depuis très longtemps mais ce n'est que très récemment que la littérature indique de manière explicite les difficultés associées, à la fois à la détermination de l'activité massique et de la sélectivité. On peut ainsi noter une initiative récente du DOE ⁽³⁾, qui appelle la communauté scientifique concernée par ce type de mesures à une normalisation des procédures et des conditions de tests utilisant les électrodes tournantes, l'objectif étant de remédier au problème de reproductibilité rencontré pour la détermination de l'activité massique des électrocatalyseurs ⁽⁷¹⁾. Concernant la mesure de l'activité des électrocatalyseurs, des auteurs ont récemment montré que les résultats dépendent de l'homogénéité du dépôt réalisé sur le disque des électrodes tournantes ^{(72) (73)}. Ces problèmes sont liés à la difficulté d'obtenir une couche de catalyseur très mince et très homogène sur l'électrode tournante. Des procédures particulières ont été récemment proposées permettant d'améliorer le contrôle de l'homogénéité du dépôt (poreux) d'électrocatalyseur et la reproductibilité des mesures ⁽⁷⁴⁾ (Figure I-15). Il faut cependant noter que les électrodes tournantes ne peuvent pas être utilisées pour caractériser des couches électrocatalytiques poreuses dont l'épaisseur excède $1\text{ }\mu\text{m}$ ⁽⁷⁵⁾. Si la couche dépasse cette épaisseur, les caractéristiques du transport de matière pour l'électrode tournante ne sont plus satisfaites et même le recours à des modèles mathématiques plus complexes, qui impliquent des hypothèses sur de nombreux paramètres, ne fait qu'accroître l'imprécision de la mesure ⁽⁷⁶⁾.

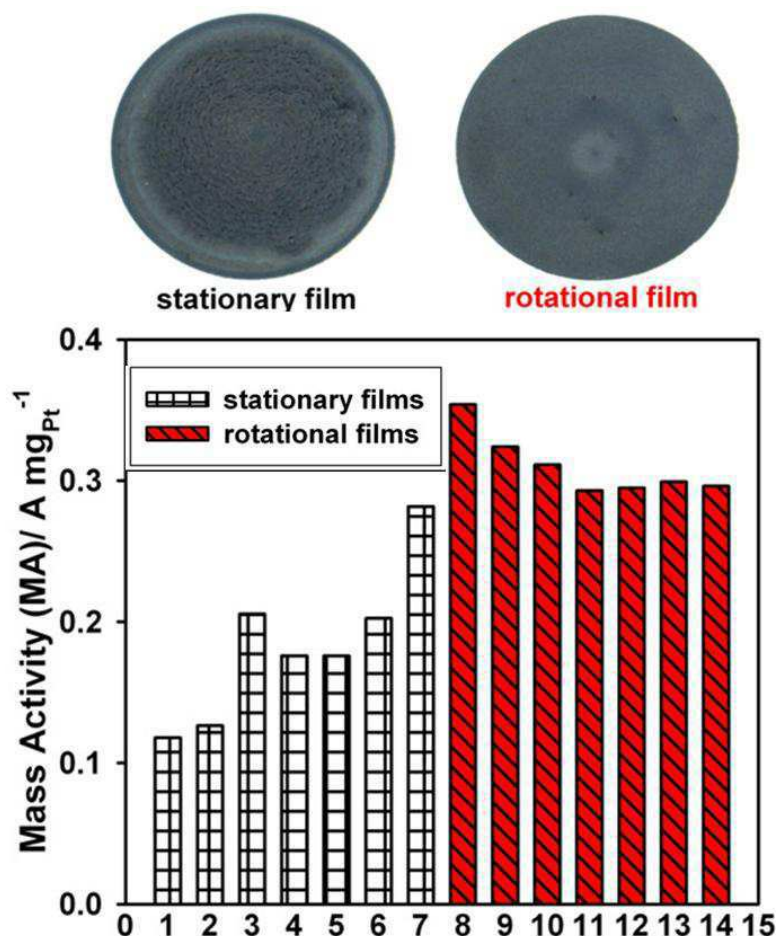


Figure I-15 : Images optiques de couches poreuses d'électrocatalyseurs formées à la surface du disque d'électrodes tournantes : dépôt par la méthode de séchage stationnaire (en haut à gauche) et dépôt par la méthode de séchage rotationnel (en haut à droite) ; Reproductibilité des mesures de l'activité massique de ces deux types de dépôt ⁽⁷⁴⁾.

Les difficultés que nous venons de mentionner pour la mesure de l'activité massique existent également pour la détermination de la sélectivité de la réduction de O₂. Un aspect crucial pointé par quelques publications récentes insiste sur la nécessité de coupler de manière systématique la mesure de sélectivité d'un système donné à la densité surfacique de matière mise en jeu, reliée à l'épaisseur du dépôt actif ^{(77) (78)}. Cependant, comme nous l'avons mentionné il n'est pas simple de bien contrôler l'épaisseur et l'homogénéité des dépôts en raison de la petite surface de l'électrode tournante (diamètre : 3 mm ou 5 mm) (Figure I-16). De plus, l'épaisseur du dépôt peut aussi poser un problème ici lié à la proportion de matière sondée.

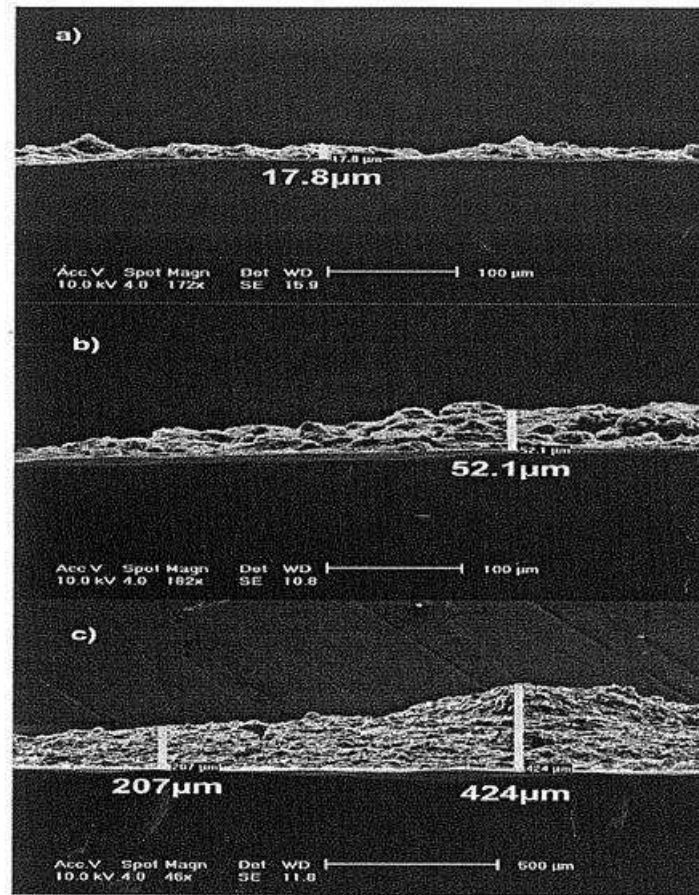


Figure I-16 : Inhomogénéité de différentes couches déposées à la surface d'une électrode tournante lors de mesures de sélectivité de la réduction de O_2 ⁽⁷⁸⁾.

I.V. Genèse du sujet de thèse

Nous avons brièvement présenté quelques aspects bibliographiques qui nous permettent maintenant d'introduire les études rapportées dans ce manuscrit qui concernent la **réduction de l'oxygène**. L'originalité de ce travail de thèse réside dans le fait que de **nouvelles approches** y sont explorées **pour la caractérisation des électrodes poreuses de piles à combustible** de type PEMFC.

La première raison ayant motivé ces travaux est liée aux caractéristiques particulières des nanoparticules de platine qui sont synthétisées et mises en œuvre au laboratoire pour réaliser des électrodes poreuses modèles. Ces électrocatalyseurs sont

greffés d'une composante organique dont la présence conduit à une **difficulté à la détermination de la surface électroactive de platine**, un des paramètres classiquement utilisés pour caractériser les électrodes de PEMFC à base de platine. **La seconde raison** ayant motivé l'exploration de nouvelles approches pour la caractérisation des électrodes poreuses en réduction de l'oxygène est liée aux **difficultés** qui existent pour **caractériser les composites nanoparticules greffées / nanotubes de carbone élaborés au laboratoire à l'aide des électrodes tournantes**. Nous avons en effet rencontré de telles difficultés, qui sont par ailleurs désormais explicitement mentionnées par la littérature récente (paragraphe I.IV. page 36) et qui concernent la reproductibilité des paramètres déterminés à l'aide de ces systèmes. Enfin, **une troisième raison** nous semble justifier le développement de ces nouvelles approches. Elle réside dans le fait que ces méthodes peuvent être **mises en œuvre directement sur les électrodes poreuses** qui elles-mêmes peuvent être directement utilisées dans une cellule élémentaire afin d'être évaluées dans des dispositifs réels de type PEMFC. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, il ne s'agit pas ici d'opposer ces nouvelles approches à l'utilisation des électrodes tournantes ou à toutes autres méthodes permettant de caractériser les électrocatalyseurs de PEMFC ou les électrodes poreuses. Ces nouvelles approches pourraient simplement constituer un moyen complémentaire intéressant pour la caractérisation des électrodes poreuses dédiées à la réduction de l'oxygène.

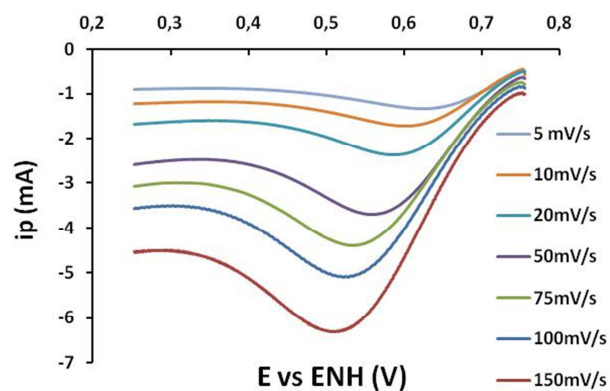
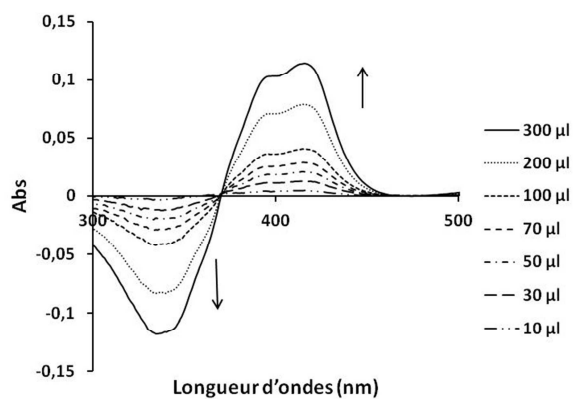
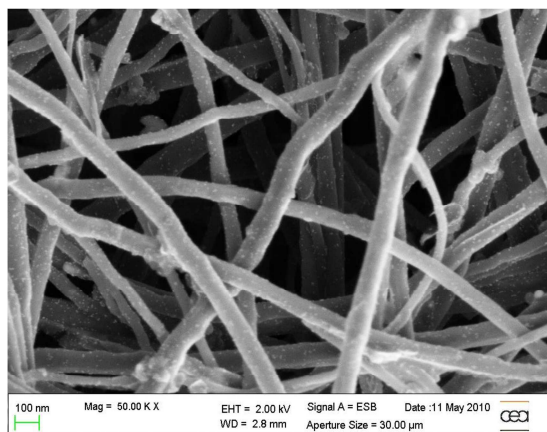
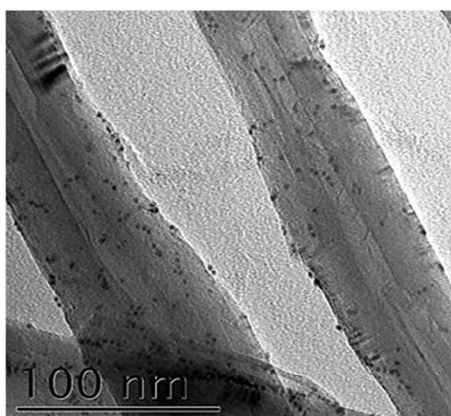
Le chapitre II présente la réalisation et les caractéristiques des **électrodes poreuses modèles** que nous réalisons par une approche bottom-up à partir de deux types de nanoparticules de platine greffées d'une composante organique et de nanotubes de carbone. Dans ce chapitre différents systèmes modèles poreux nous permettent d'établir les nouvelles approches que nous proposons pour caractériser la réduction de O_2 , d'une part **une nouvelle méthode de détermination de la sélectivité de la réduction de O_2** et d'autre part **la détermination d'une aire spécifique d'électrode poreuse reliée à la réduction de O_2** .

Dans **le chapitre III**, nous évaluons ces **nouvelles approches** sur des **électrodes poreuses exemptes de métaux de platine** constituées de Nanotubes de Carbone Azotés.

Enfin, dans **le chapitre IV**, nous présentons une étude contribuant à la **compréhension de l'origine de l'activité des nanotubes de carbone azotés** en réduction de

O₂. Cette étude combine l'effet de traitements thermiques réalisés sur ces systèmes avec une caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X, par spectroscopie Raman et par mesure électrochimique. Nous tentons de mettre en œuvre les nouvelles approches pour évaluer l'impact de ces traitements thermiques sur les paramètres déterminés par les nouvelles approches introduites et développées au chapitre II.

Chapitre II. Electrodes poreuses modèles à base de nanoparticules greffées d'une composante organique et nouvelles approches pour la caractérisation de la réduction de O_2



II. Electrodes poreuses modèles à base de nanoparticules greffées d'une composante organique et nouvelles approches pour la caractérisation de la réduction de O₂

Ce chapitre est divisé en deux parties principales :

- Dans la première partie, nous allons présenter la méthode de fabrication des électrodes poreuses modèles à base de platine. Ces électrodes sont constituées d'une part de nanoparticules de platine (**NP**) greffées d'une composante organique, et d'autre part de nanotubes de carbone (**NTC**). L'approche utilisée pour réaliser ces électrodes a été établie au cours de travaux antérieurs. Au cours de notre travail elle a été exploitée de manière plus systématique et étendue à l'utilisation de nouvelles nanoparticules de platine greffées, développées plus récemment au laboratoire. Cette première partie présente donc la formation des électrodes modèles et la manière dont certaines de leurs caractéristiques sont contrôlées, en particulier, le taux de couverture des **NP** à la surface des **NTC** et le chargement en platine dans les électrodes formées.
- Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présentons deux approches originales développées pour la caractérisation des électrodes poreuses vis-à-vis de la réduction de O₂. Elles concernent d'une part, une nouvelle méthode pour la détermination de la sélectivité de la réduction de O₂ et d'autre part, la détermination d'une aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de O₂.

II.1. Elaboration d'électrodes poreuses modèles à base de nanoparticules de platine greffées d'une composante organique, et de nanotubes de carbone

II.1.1. Nanoparticules de platine greffées d'une composante organique (NP)

Les nanoparticules de platine greffées (notées **NP**) dont nous disposons pour réaliser les électrodes poreuses modèles sont toutes obtenues à partir d'une même particule mère (notée **Pt-mère**) qui est fonctionnalisée par la 4-mercaptoaniline ⁽³¹⁾. Selon la microscopie électronique à transmission (MET), les nanoparticules sont monocristallines et de formes variées (Figure II-1). Des analyses de diffraction de rayons X ont montré que la taille du cœur de platine est voisine de 2 nm avec une polydispersité assez faible. En revanche les nanoparticules possèdent une polydispersité de forme.

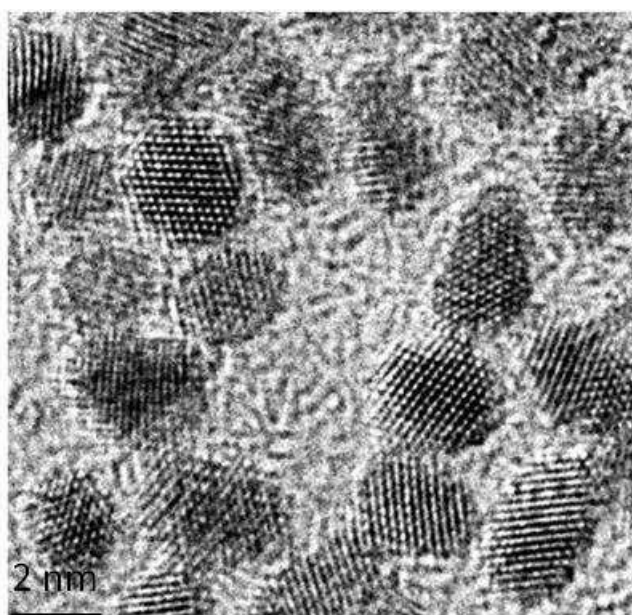


Figure II-1 : Cliché MET de nanoparticules **Pt-mère** (J.N. Rouzaud ENS Paris).

La particule fonctionnalisée par la 4-mercaptoaniline présente une stabilité limitée en solution vis-à-vis de l'agrégation ⁽⁷⁹⁾, elle est rapidement modifiée pour obtenir deux types de nanoparticules qui possèdent une stabilité beaucoup plus importante (Figure II-2). Le premier type de nanoparticules est caractérisé par le fait que l'enrobage organique est de

Bas Poids Moléculaire (notée **Pt-BPM**) ⁽³²⁾. L'activité électrochimique de ces objets en réduction de O₂ malgré la présence de l'enrobage organique greffé sur leur surface a été rapporté vers le milieu des années 2000 ^{(80) (81) (82)}.

Le second type de nanoparticules **Pt-HPM** (enrobage organique de **Haut Poids Moléculaire**) est obtenu en deux étapes : greffage d'un amorceur de polymérisation chimique ou photochimique, puis formation d'un polymère à partir d'un monomère grâce à la présence de l'amorceur ^{(83) (84)}.

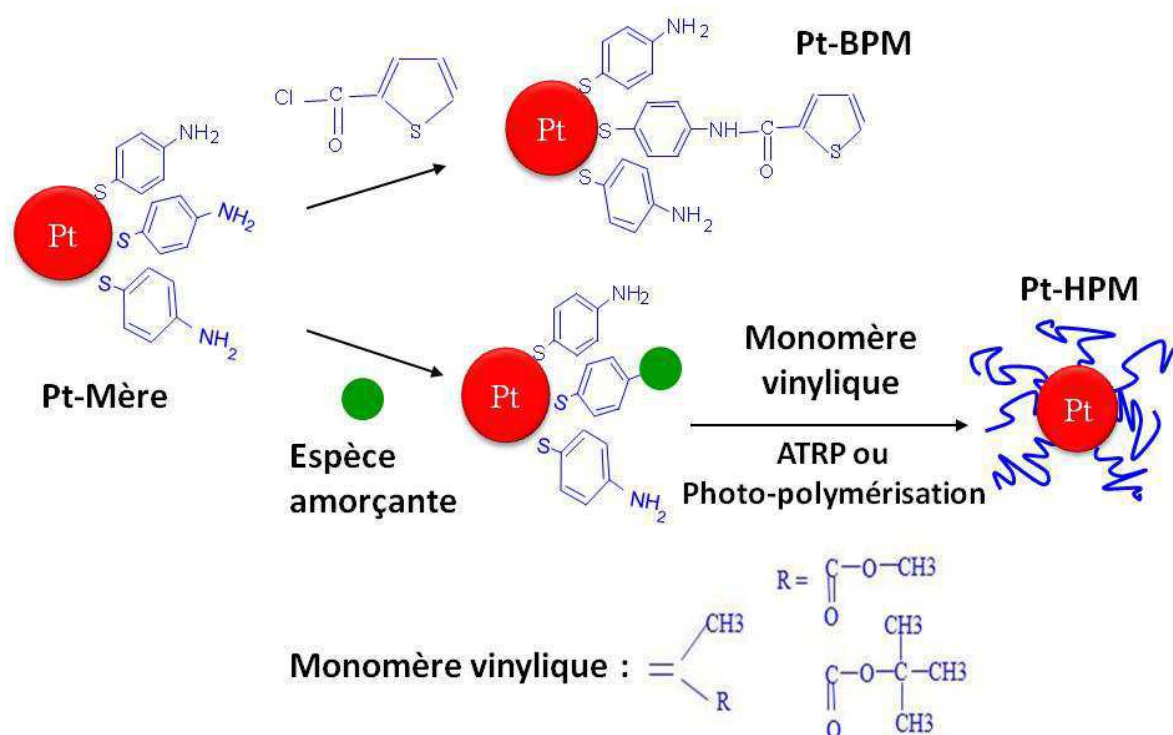


Figure II-2 : Schéma réactionnel de la synthèse des particules **Pt-BPM** et **Pt-HPM** à partir de la nanoparticule **Pt-mère**, fonctionnalisée par des fonctions amines.

Les deux types de nanoparticules sont isolés sous forme de poudres dans lesquelles la teneur en matière organique peut être déterminée. Le Tableau II-1 montre les pourcentages de composition matière organique/platine mesurés par analyse thermogravimétrique (ATG). Nous notons que la nanoparticule **Pt-BPM** est majoritairement constituée de platine, tandis que la nanoparticule **Pt-HPM** est majoritairement constituée de

matière organique. Enfin, il faut noter que les réactions de surgreffage ne modifient pas les propriétés du cœur de platine.

	Pt-Mère	Pt-BPM	Pt-HPM
Pourcentage de matière organique (%)	14	19	86,5
Pt (%)	86	81	13,5

Tableau II-1 : Pourcentages massique de matière des nanoparticules de Pt enrobées.

Après les synthèses, les deux produits sont mis en solution avec une concentration choisie (environ 0,5 mg.mL⁻¹). **Pt-BPM** est dissous dans le Diméthylsulfoxyde (DMSO) et **Pt-HPM** dans la Diméthylacétamide (DMAC).

II.1.2. Nanotubes de carbone (NTC)

Les Nanotubes de carbone utilisés dans ce travail sont des nanotubes multiparois (Multi-Wall Nanotubes MWNT) (Figure II-3). Ils sont synthétisés par CVD (Chemical Vapor Deposition) catalytique à partir d'aérosol au sein de l'équipe d'EDNA, LFP, CEA-Saclay⁽⁸⁵⁾.

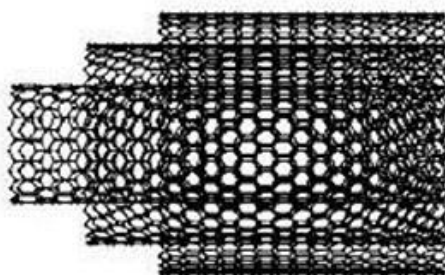


Figure II-3 : Vue schématique d'un nanotube de carbone multiparois

Le principe de la synthèse est résumé sur la Figure II-4a. Un aérosol est formé à partir de toluène dans lequel est dissous du ferrocène grâce à un dispositif constitué d'un quartz

vibrant (pyrosol). Celui-ci est ensuite entrainé dans un four par un flux d'argon. Le four comporte une zone isotherme portée à 850°C. Le ferrocène se décompose pour former des nanoparticules à base de fer qui se déposent sur les parois du réacteur, à partir desquelles les nanotubes de carbone vont croître. Les nanotubes synthétisés forment un dépôt sur les parois du réacteur, constitué de nanotubes de carbone alignés sous forme de « tapis » (Figure II-4b). Les tapis de nanotubes sont collectés en grattant les parois du réacteur en quartz.

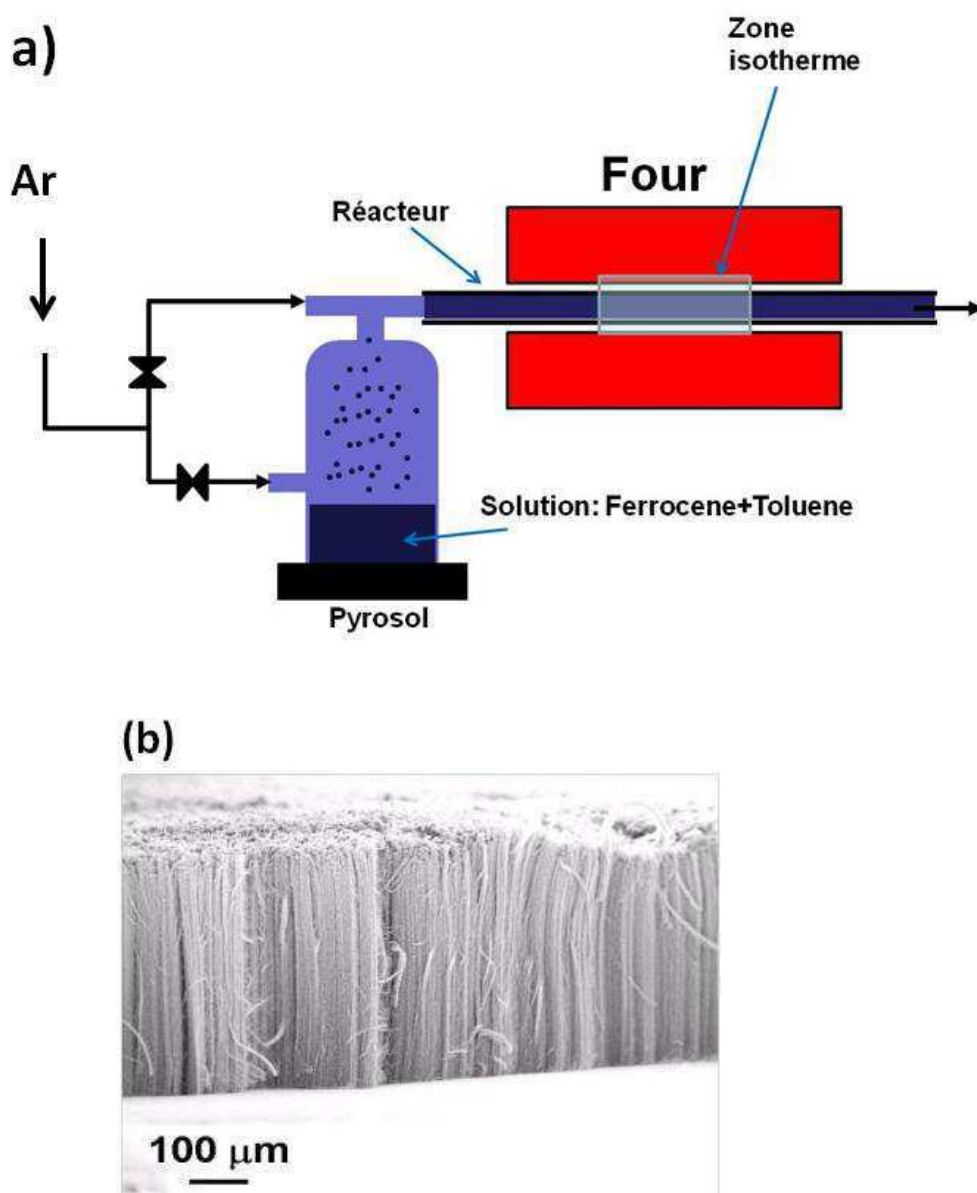


Figure II-4 : a) Schéma du montage expérimental de synthèse des nanotubes par CVD d'aérosol ; b) Image MEB d'un tapis de nanotubes de carbone.

La Figure II-4b montre un tapis de nanotubes observé au Microscope Electronique à Balayage (MEB) dont l'épaisseur est de l'ordre de 500 μm , ce qui correspond à la longueur initiale moyenne des nanotubes utilisés dans nos travaux. Le diamètre moyen des nanotubes est de l'ordre de 40 nm. Les nanotubes contiennent un résidu de catalyseur de croissance constitué de carbure et d'oxyde de fer et de fer α et γ ^{(86) (87)} dont le pourcentage massique en fer, de l'ordre de 5%, est déterminé par Analyse Thermogravimétrique (ATG). La manipulation des nanotubes nécessite de les disperser en milieu liquide. La sonication des nanotubes dans l'isopropanol à l'aide d'une cuve à ultrasons de laboratoire (fréquence 25 kHz pendant 2 à 3 heures) permet d'obtenir une dispersion liquide de nanotubes. Dans nos travaux, celle-ci a toujours une concentration de 20 mg.L^{-1} en **NTC**. Une observation par MET (Figure II-5) montre qu'après le traitement à ultrasons, les **NTC** sont bien dispersés. Le milieu dans lequel les nanotubes sont dispersés ne comporte aucun stabilisant. Aussi, tous les prélèvements dans ce milieu sont réalisés sous agitation, de manière à assurer son homogénéité (si l'agitation est interrompue, les nanotubes sédimentent).

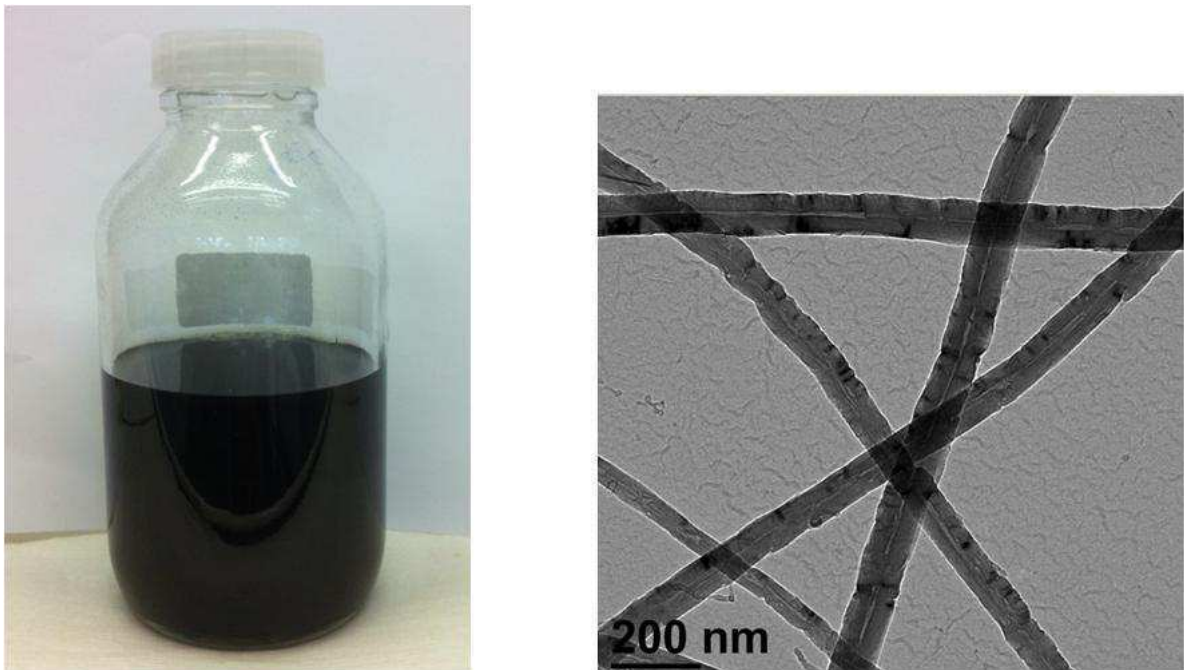


Figure II-5 : La dispersion de **NTC** et l'image MET de cette dispersion.

II.1.3. Formation des dispersions NP/NTC : contrôle du taux de couverture des NP à la surface des NTC

II.1.3.1. Surfaces spécifiques des nanotubes et des nanoparticules greffées

Une des caractéristiques majeures des électrodes modèles que nous réalisons est le contrôle du taux de couverture des nanotubes de carbone par les nanoparticules de platine. Pour atteindre ce but, nous utilisons la surface spécifique des deux objets (**NTC** et **NP**). La mesure de la surface spécifique des **NTC** (notée A_{NTC}) est réalisée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) basée sur l'adsorption-désorption de molécules d'azote sur la surface des **NTC**. Pour les **NTC** utilisés dans ce travail, $A_{\text{NTC}} = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Pour les **NP**, une aire spécifique (notée A_{NP}) peut être déterminée en enregistrant l'isotherme de compression du film de Langmuir formé à partir de celles-ci à la surface de l'eau contenue dans une cuve de Langmuir-Blodgett. Nous allons voir que les valeurs d'aires spécifiques « projetées » des **NP** greffées ainsi déterminées, sont les paramètres adaptés au contrôle du taux de couverture des nanotubes par les nanoparticules de platine.

Le principe de la détermination de A_{NP} est résumé sur la Figure II-6 :

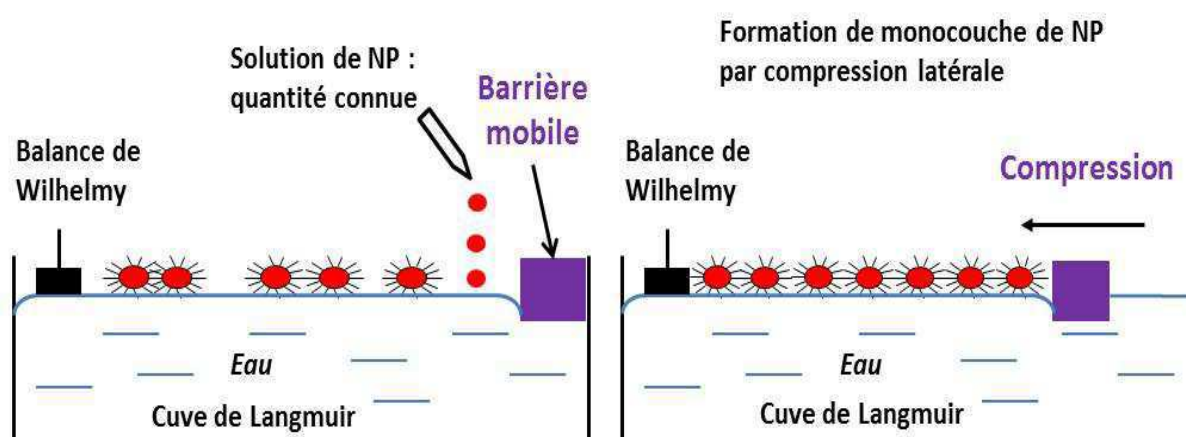


Figure II-6 : Principe de la mesure de l'aire spécifique projetée (couronne organique incluse) des **NP** par formation d'un film de Langmuir.

- Une quantité connue de **NP** est répandue à la surface de l'eau, puis est comprimée latéralement par la barrière mobile qui permet de diminuer progressivement la surface disponible pour les **NP**.
- Lorsque les **NP** sont au contact les unes des autres, une variation de pression de surface (Π en mN.m^{-1}) est mesurée par une balance de Wilhelmy.

Le comportement des **NP** à l'interface air/eau peut être étudié en reportant l'évolution de la variation de pression de surface (Π en mN.m^{-1}) en fonction de la surface occupée par gramme de **NP** ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) (Figure II-7). Cette dernière valeur est simplement obtenue en divisant l'aire macroscopique occupée par les nanoparticules à la surface de l'eau (de l'ordre de 60 cm^2 en général), par la masse totale qui y est déposée initialement. L'aire spécifique obtenue pour les **NP** est donc une aire spécifique « projetée » ou « bidimensionnelle » déduite de la formation d'une monocouche de nanoparticules à la surface de l'eau.

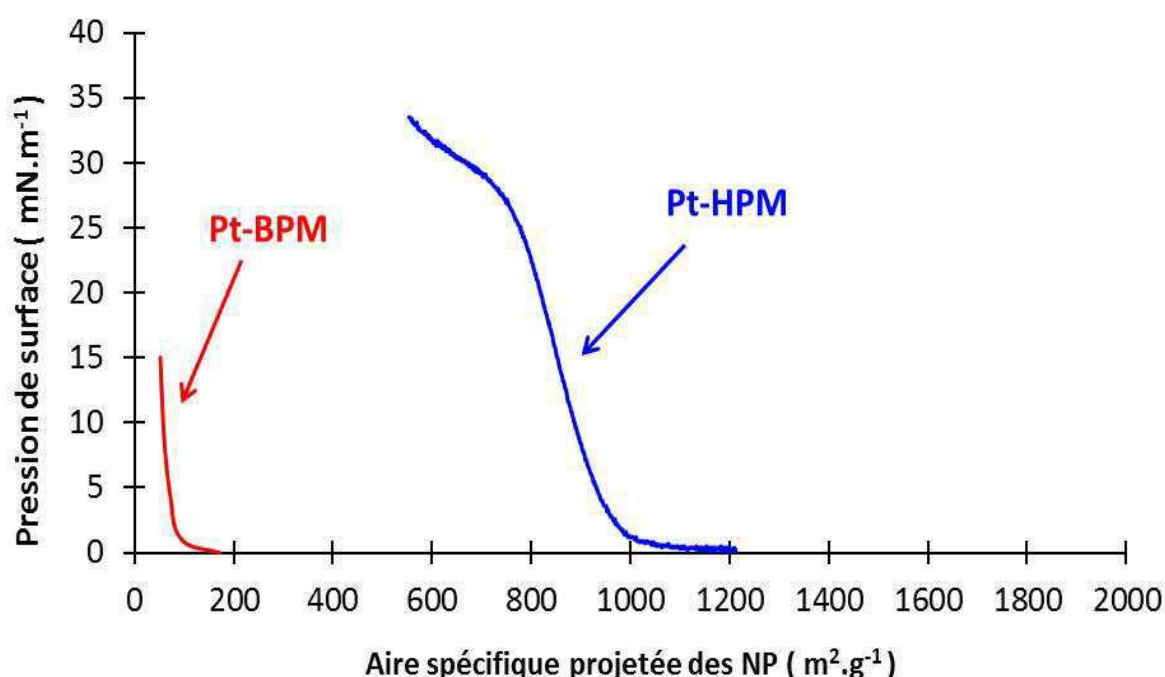


Figure II-7 : Variation de pression de surface en fonction de l'aire spécifique projetée des **NP**

Pour **Pt-BPM**, l'aire spécifique retenue est choisie à haute pression. Ceci parce qu'à basse pression, des « trous » subsistent dans le film en raison de la forte interaction entre les **NP** (Figure II-8 gauche). Ces « trous » sont responsables d'une surestimation de la valeur de l'aire spécifique de **Pt-BPM**. A haute pression, nous supposons que la taille et le nombre de « trous » diminuent ; l'aire spécifique obtenue est donc *a priori* plus proche de la valeur réelle.

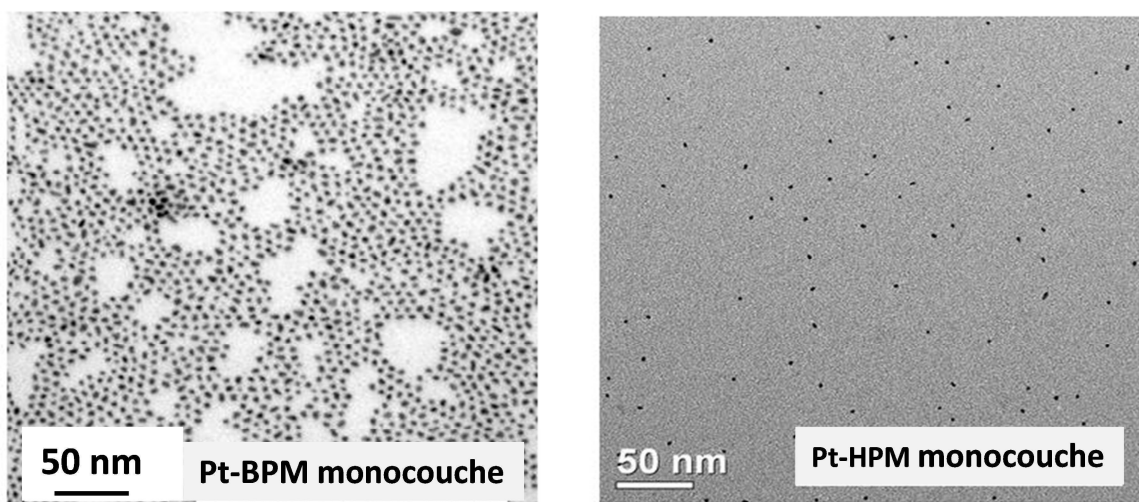


Figure II-8 : Image MET d'une monocouche des NP : **Pt-BPM** (gauche) et **Pt-HPM** (droite) ⁽⁸⁸⁾.

Pour **Pt-HPM**, l'isotherme de compression montre une compressibilité importante qui suggère que les **NP** de **Pt-HPM** ont une mobilité à l'interface air/eau plus grande et que probablement le film possède une densité surfacique de « trous » plus petite par rapport à **Pt-BPM**. En raison de la forte compressibilité du film de Langmuir, l'aire spécifique de **Pt-HPM** est choisie à basse pression. Pour les deux nanoparticules essentiellement utilisées dans ce travail nous obtenons donc les valeurs suivantes :

$$\text{Pt-BPM, } A_{NP} = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{Pt-HPM, } A_{NP} = 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Nous voyons que la valeur de A_{NP} pour **Pt-HPM** est beaucoup plus grande que celle de **Pt-BPM**. Cette différence est liée à la teneur en matière organique des **NP**. En effet, l'aire spécifique projetée des **NP** inclut la composante organique, et le pourcentage de matière organique de **Pt-HPM** (86,5%) est beaucoup plus élevé que celui de **Pt-BPM** (19%). La différence de surface spécifique se traduit finalement par le fait que la densité des cœurs de

platine dans une monocouche est très différente selon que l'on utilise des nanoparticules greffées de type **Pt-BPM** ou **Pt-HPM**. Ceci peut être directement observé en microscopie électronique en transmission sur des monocouches prélevées à la surface de l'eau (Figure II-8).

II.1.3.2. Contrôle du taux de couverture NP/NTC

L'association nanoparticules de platine / nanotubes de carbone (**NP/NTC**) est réalisée par voie liquide. La solution de **NP** est ajoutée dans la dispersion de **NTC** dans l'isopropanol à une concentration de 20 mg.L⁻¹ et sous agitation (Figure II-9). Le dépôt des **NP** sur les **NTC** semble gouverné par l'insolubilité des **NP** dans l'isopropanol (solvant dans lequel les **NTC** sont dispersés). Des travaux antérieurs ⁽¹⁹⁾ ont permis de montrer qu'une incubation de 48 heures est suffisante pour que la quasi-totalité des nanoparticules se déposent sur les nanotubes de carbone dès lors que le taux de couverture des nanotubes visé n'est pas supérieur à 100 %.

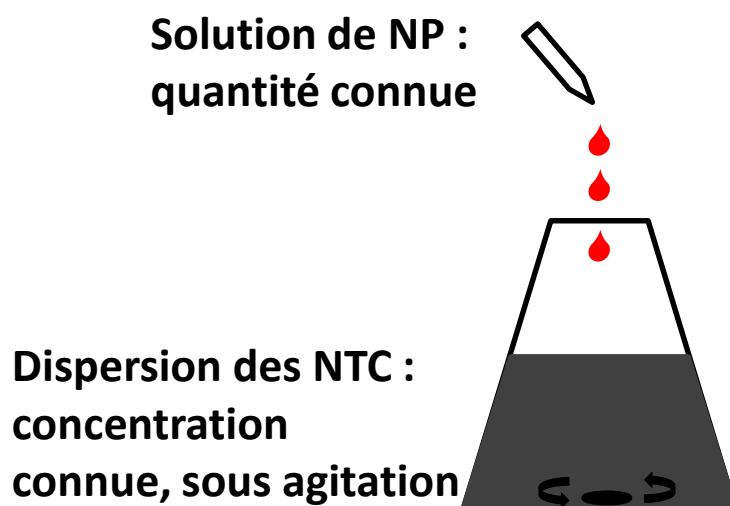


Figure II-9 : Schéma représentant le mélange de la solution de **NP** et la dispersion des **NTC**.

Ainsi, pour obtenir une association **Pt-HPM/NTC** avec un taux de couverture des nanotubes de 100 % (notée **Pt-HPM/NTC-100 %**), nous procédons par exemple comme suit :

- Nous pesons une quantité de **NTC** (10 mg par exemple), et nous formons une dispersion par traitement aux ultrasons. La surface spécifique de **NTC** (A_{NTC}) est de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, donc pour cette dispersion de **NTC** nous avons une surface totale de nanotube disponible de $0,5 \text{ m}^2$.
- Nous voulons un taux de couverture de 100 %, nous avons donc besoin d'une quantité de nanoparticules de **Pt-HPM** développant une aire de $0,5 \text{ m}^2$ ($0,5 \text{ m}^2 \times 100 \% = 0,5 \text{ m}^2$).
- L'aire spécifique projetée A_{NP} de **Pt-HPM** est de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Pour obtenir une surface de $0,5 \text{ m}^2$, nous avons donc besoin d'une masse de 0,5 mg de **Pt-HPM**.
- Nous ajoutons ainsi typiquement 1 mL de la solution de **Pt-HPM** (concentration $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) dans la dispersion de **NTC**, puis nous laissons ce mélange sous agitation pendant 2 jours, on obtient ainsi une dispersion de **Pt-HPM/NTC-100%**.

Dans ce travail, six dispersions différentes **NP/NTC** ont été réalisées à plusieurs reprises :

Pt-BPM/NTC-50 %, Pt-BPM/NTC-20 %, Pt-BPM/NTC-10 %, Pt-BPM/NTC-3 %

Pt-HPM/NTC-100 %, Pt-HPM/NTC-20 %

Des mesures MET ont été nécessaires pour vérifier que des taux de couverture différents sont bien obtenus pour les différentes dispersions réalisées. Sur la Figure II-10, deux points importants peuvent être soulignés :

- D'une part, pour un même type de **NP** (**Pt-BPM** ou **Pt-HPM**), nous constatons logiquement la diminution du taux de couverture des **NP** à la surface des **NTC** lorsque le rapport **NP/NTC** diminue.

- D'autre part, pour un même taux de couverture, les deux types de **NP** conduisent à **une densité du cœur de platine** très différente à la surface des nanotubes. Ceci est clairement visible par exemple si l'on compare **Pt-BMP** et **Pt-HPM** pour lesquels le taux de couverture des **NTC** est de 20%. Cette différence est liée aux aires spécifiques projetées des **NP** (**A_{NP}**) qui incluent la composante organique et qui sont utilisées pour ajuster le taux de couverture **NP/NTC** (**Pt-BPM** : 50 m².g⁻¹ ; **Pt-HPM** : 1000 m².g⁻¹).

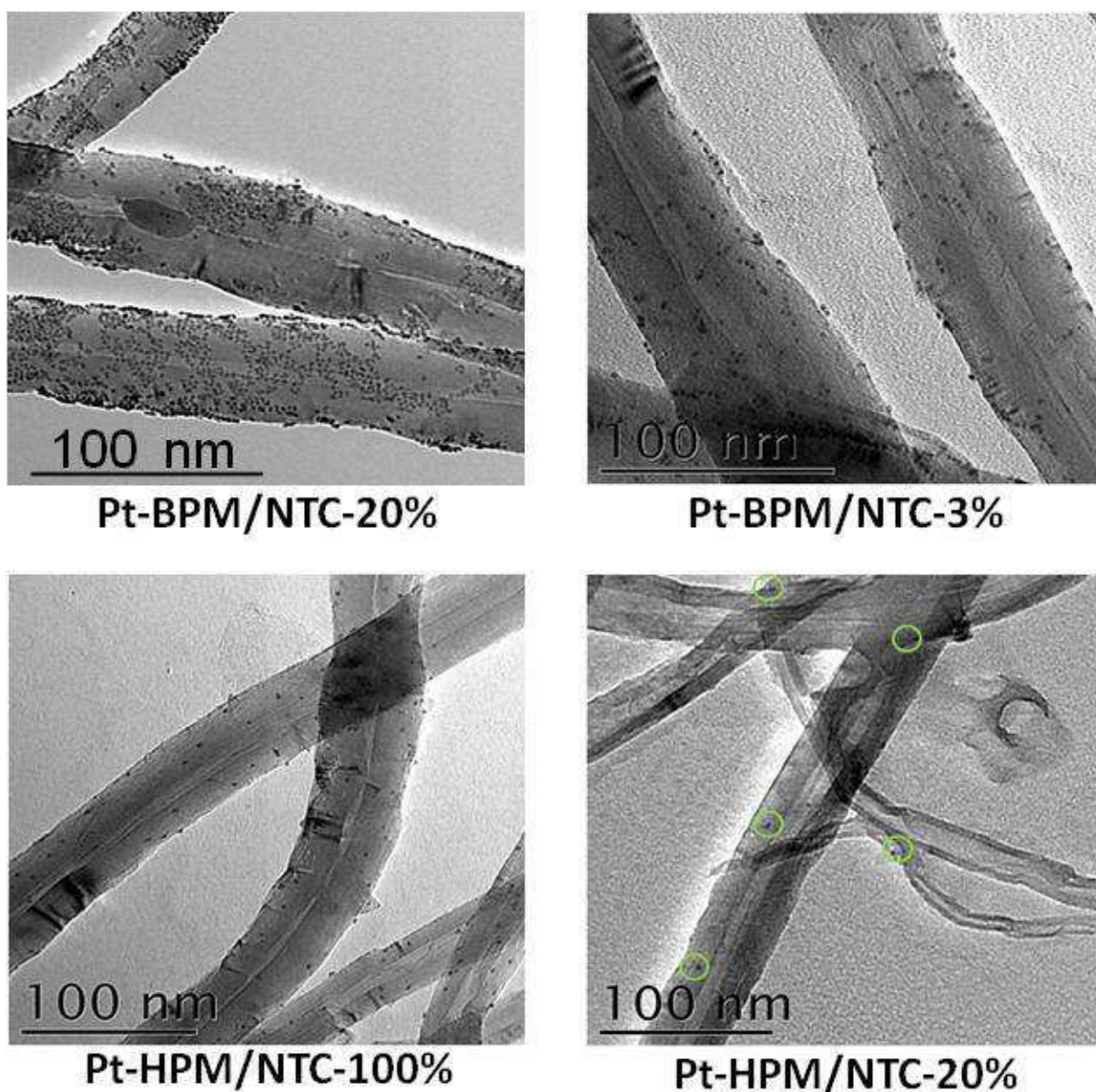


Figure II-10 : Comparaison par MET de différentes associations **NP/NTC**.

II.1.4. Fabrication des électrodes poreuses modèles : contrôle du chargement de platine

Les électrodes sont fabriquées par filtration des dispersions des composites **NP/NTC** sur un disque en feutre de carbone (3,1 cm²) qui contient du Téflon (Freudenberg H2315 T10A feutre, 105 g.m⁻², traité avec 10 g.m⁻² de polytetrafluoroéthylène). Le choix des feutres de carbone est dû au fait qu'ils permettent de former des électrodes qui peuvent être éventuellement directement utilisées pour réaliser des cellules élémentaires de pile à combustible pour de futurs tests en pile. Les feutres sont constitués de fibres de carbone d'environ 10 µm de diamètre (Figure II-11), ils possèdent une grande porosité pour faciliter l'accès des gaz et un caractère hydrophobe permettant d'éviter les phénomènes de « noyage » de l'électrode, en particulier à la cathode où la réduction de l'oxygène produit de l'eau.

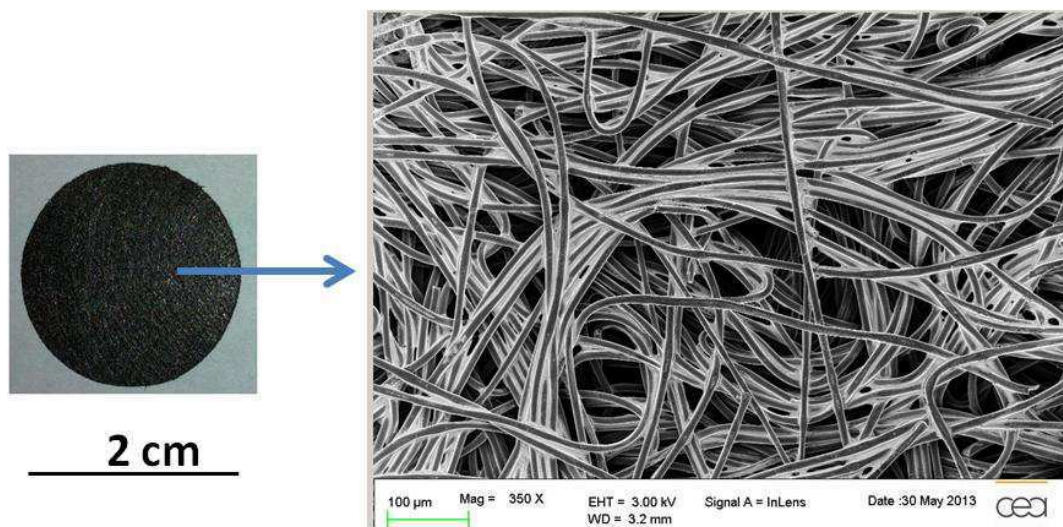


Figure II-11 : Photo du feutre et image MEB du feutre.

Diamètre des fibres ~ 10 µm ; épaisseur de la feuille ~ 200 µm.

Le prélèvement dans les dispersions **NP/NTC** est effectué sous agitation. La filtration assistée par une trompe à eau est réalisée à l'aide d'un fritté muni d'un réservoir de 20 mL (Figure II-12).

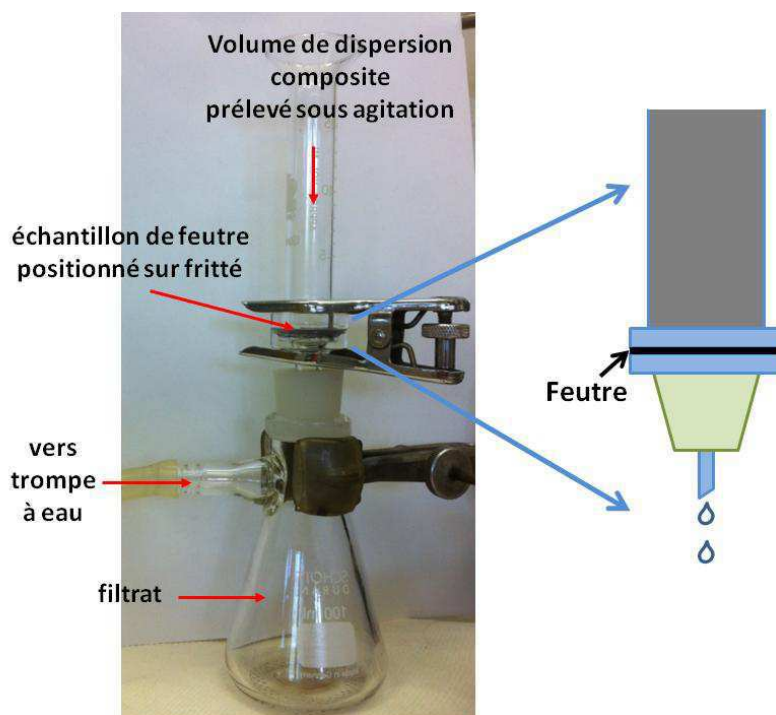


Figure II-12 : Appareillage de filtration utilisé pour la réalisation des électrodes poreuses.

Après la filtration, les échantillons sont rincés à l'éthanol puis séchés à l'air ambiant. Nous obtenons des dépôts (couche active) formant un disque de diamètre 1,8 cm (soit une surface $A = \pi \times (1,8/2)^2 = 2,54 \text{ cm}^2$). L'observation par MEB d'une électrode poreuse montre que la couche active présente une structure très poreuse. La Figure II-13 (droite) montre un échantillon **Pt-BPM/NTC-10 %** sur lequel les cœurs de platine apparaissent en blanc.

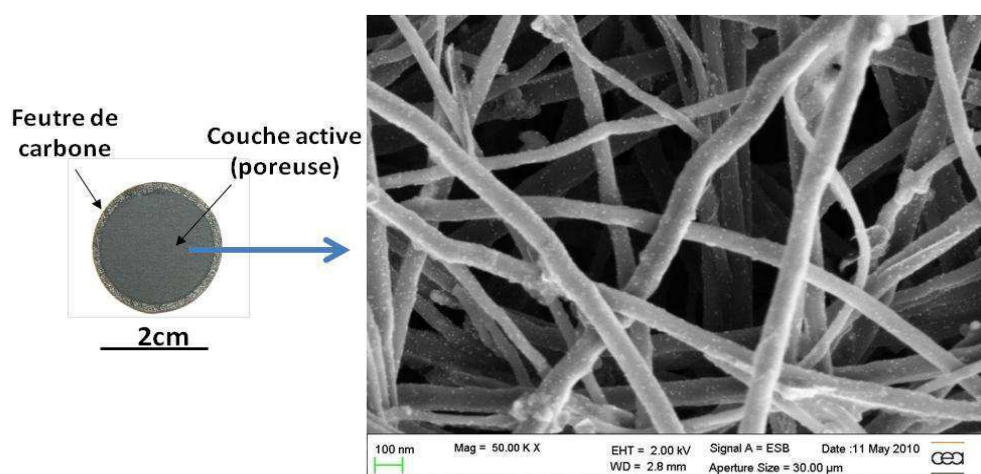


Figure II-13 : Electrode obtenue par filtration (gauche)
Image MEB de la couche active (droite).

La quantité de platine théorique contenue dans les électrodes est ainsi contrôlée, à la fois par le volume de dispersion **NP/NTC** filtré et par le taux de couverture **NP/NTC**. Lors de travaux antérieurs des mesures de spectroscopie UV-Visible⁽¹⁹⁾ étaient utilisées pour évaluer l'efficacité de la combinaison **NP/NTC** en milieu liquide. Cette mesure n'est plus utilisable dès lors que le taux de couverture de **NTC** est trop faible. Dans ces cas-là, l'hypothèse d'un taux de combinaison de 100% entre les **NP** et les **NTC** est faite et le chargement réel en platine est basé sur la pesée de la masse de matière réellement déposée par filtration. Ainsi, avant la filtration d'un volume donné d'association composite, le feutre est pesé. Une nouvelle pesée après dépôt par filtration et séchage de l'électrode permet de connaître la masse totale de matière déposée (noté m_t). La masse de nanoparticules de platine (noté m_{NP}) de cette matière déposée peut être calculée par la formule:

$$m_{NP} = m_t \times M_{NP} / (M_{NP} + M_{NTC})$$

Dans laquelle pour une dispersion **NP/NTC** donnée, M_{NP} et M_{NTC} sont les masses totales des **NP** et **NTC** que nous utilisons pour préparer cette dispersion. Ce calcul est basé sur l'hypothèse que le rapport de M_{NP} / M_{NTC} est homogène dans toute la dispersion **NP/NTC**. La masse m_{NP} correspond à la masse de platine et à celle de son greffage organique. Pour calculer la masse de platine (m_{Pt}), m_{NP} doit donc être multipliée par le pourcentage de platine contenu dans les **NP** utilisées (Tableau II-1, page 47, **Pt-BPM**: Pt % = 81 % ; **Pt-HPM**: Pt % = 13,5 %).

La densité surfacique de platine peut ensuite être calculée par : $D_{Pt} = m_{Pt} / A$, **A** étant l'aire macroscopique de la couche active (**A** = 2,54 cm²). Les densités surfaciques de platine ont été calculées dans un premier temps de cette manière pour nos électrodes comportant les deux types de nanoparticules **Pt-BPM** et **Pt-HPM**. Les résultats ainsi obtenus sont reportés en fonction du volume filtré et pour différents taux de couverture **NP/NTC** sur la Figure II-14.

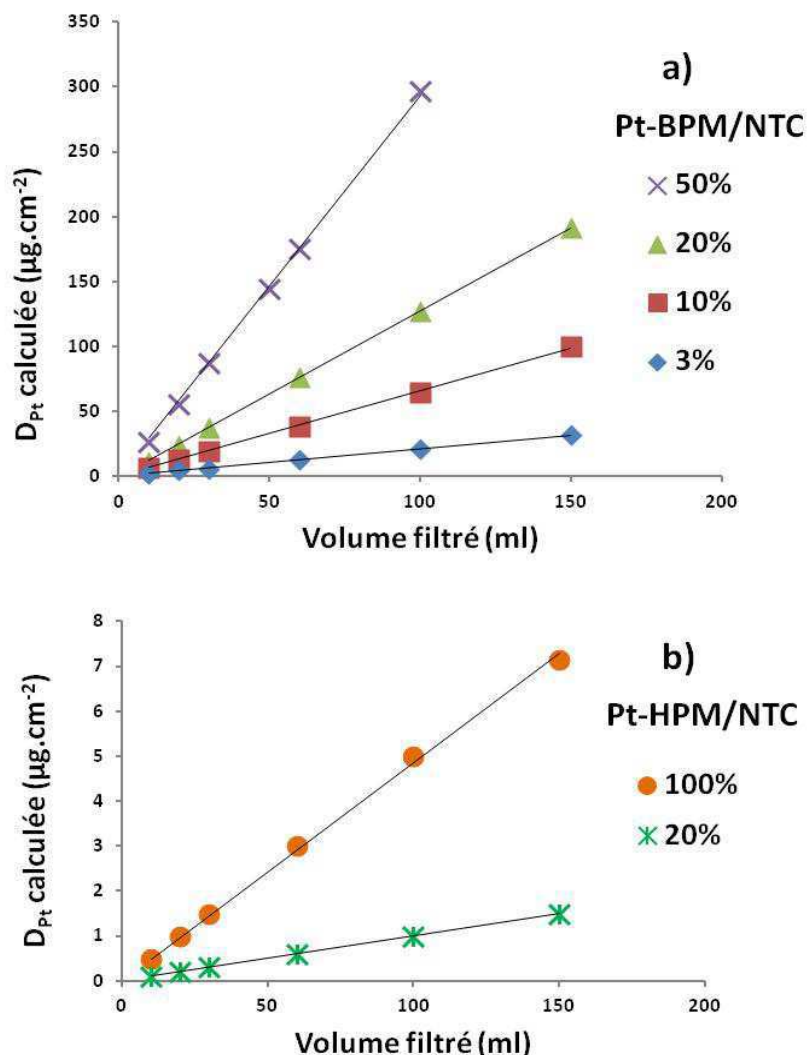


Figure II-14 : Densités surfaciques de platine (D_{Pt}) dans les électrodes poreuses calculées par pesée en fonction du volume de dispersion liquide NP/NTC filtré et du taux de couverture NP/NTC a) Pt-BPM/NTC et b) Pt-HPM/NTC. Les dispersions de nanocomposites ont toutes la même concentration en NT (20 mg.L⁻¹).

Pour un taux de couverture **NP/NTC** donné, la densité surfacique de platine augmente linéairement avec le volume de dispersion **NP/NTC** filtré (du fait que la concentration en **NTC** dans les dispersions est toujours la même (20 mg.L⁻¹). Par ailleurs, à volume constant et pour un taux de couverture **NP/NTC** croissant, la densité surfacique de platine augmente également. Cette figure montre que nous sommes effectivement capables de contrôler le chargement en platine dans les électrodes sur une large gamme de **0,1 à 300 μg.cm⁻²** (Figure II-14) en jouant sur le taux de couverture **NP/NTC** et/ou sur le volume de dispersion **NP/NTC** filtré.

Cependant, dans notre étude, compte tenu des chargements extrêmement faibles en platine généralement mis en jeu dans les électrodes que nous avons réalisées, nous avons tenu à vérifier plus directement la teneur en platine en mettant en œuvre une mesure par fluorescence X.

II.1.5. Résultat de fluorescence X : vérification du chargement de platine dans l'électrode

Les expériences de fluorescence X ont été menées sur un appareillage disponible au Laboratoire de Physique du Solide à Orsay (en collaboration avec P.A. Albouy). La Figure II-15 présente un schéma très simplifié du montage de fluorescence X.

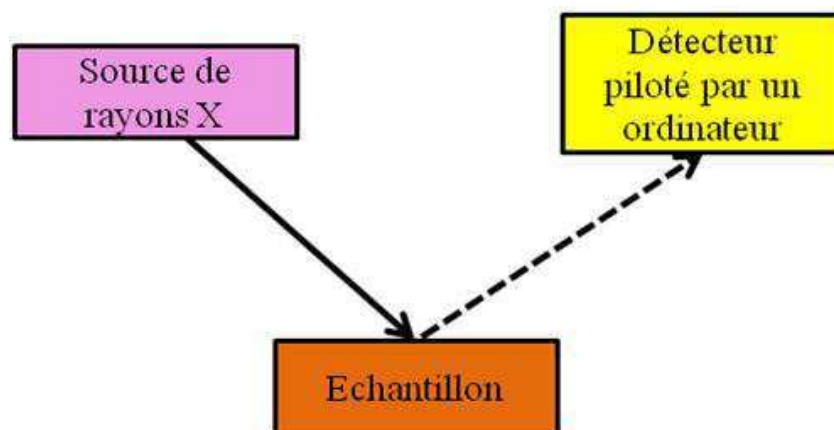


Figure II-15 : Schéma du montage utilisé pour la mesure de fluorescence X sur les électrodes poreuses.

Lorsque l'on irradie de la matière avec des rayons X durs, celle-ci réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, et en analysant ce spectre, on peut en déduire la nature des éléments présents. L'aire d'un pic de fluorescence donné est reliée à la quantité de l'élément chimique à l'origine du pic de fluorescence.

Dans nos travaux, la source de rayons X est la raie K_α du molybdène qui correspond à des photons d'énergie 17,48 keV. Le détecteur est constitué d'une photodiode qui permet de transformer les photons X émis en un signal électrique mesurable.

Dans un premier temps, un morceau de platine massif est analysé afin de repérer les raies les plus intenses du platine : ce sont les raies L_α et L_β situées à 9,44 et 11,07 keV respectivement (Figure II-16).

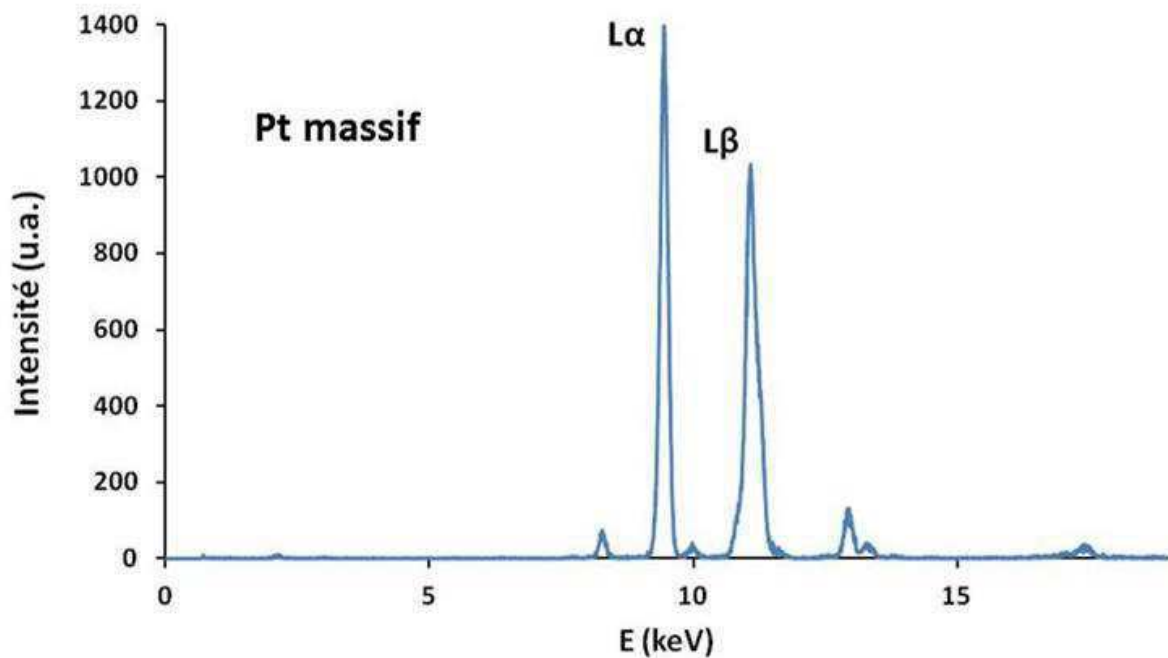


Figure II-16 : Spectre de fluorescence X du platine massif.

Sur le spectre de fluorescence X de nos électrodes on retrouve tous les pics caractéristiques du platine (Figure II-17). Les autres pics sont liés aux conditions expérimentales de mesure (Tube à rayons X au Mo à l'origine du signal entre 16 keV et 18 keV, et signal de l'argon présent dans l'air ambiant à 2,9 keV). Le pic situé à 6,4 keV correspond lui à la raie K_α du fer associé au résidu de catalyseur présent dans les nanotubes utilisés pour fabriquer l'électrode.

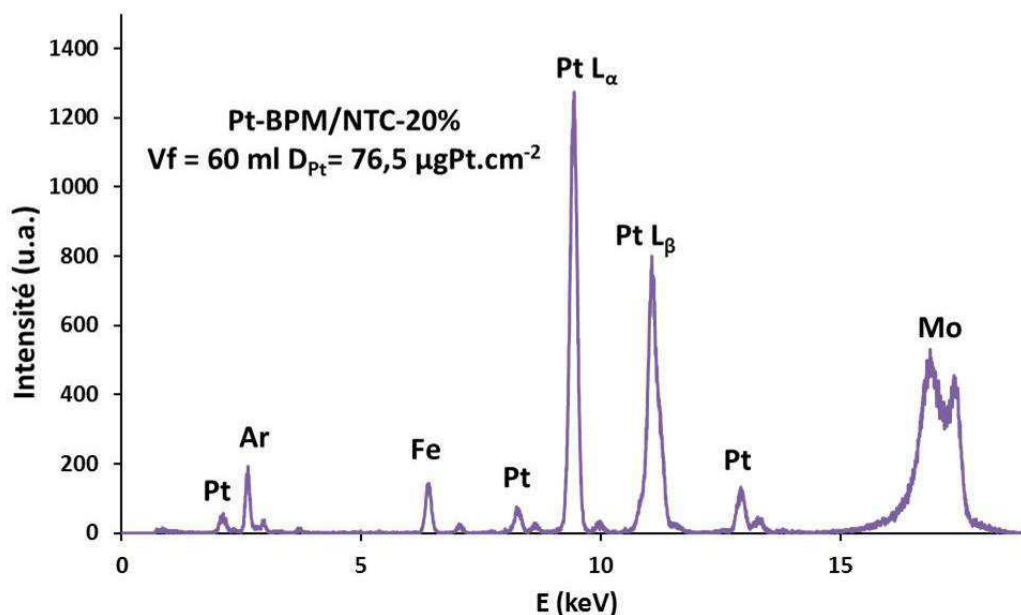


Figure II-17 : Spectre de fluorescence X d'une électrode de **Pt-BPM/NTC-20 %** (volume filtré $V_f = 60$ mL $D_{Pt} = 76,5 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$).

L'aire du pic correspondant à la raie L α du platine a été systématiquement mesurée pour plusieurs électrodes d'associations différentes et de volumes filtrés variables. On observe bien une variation linéaire de l'aire mesurée en fonction du volume filtré (Figure II-18).

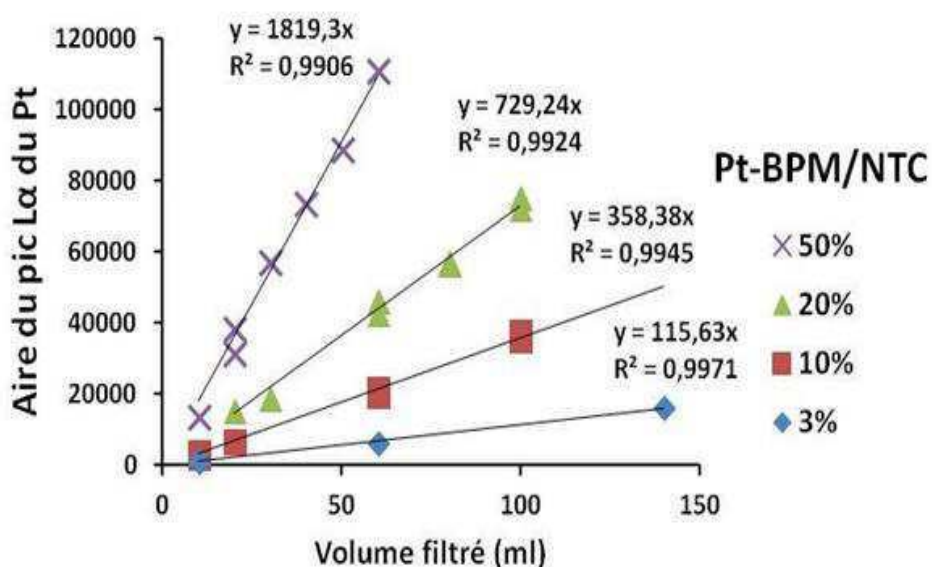


Figure II-18 : Aire du pic L α du Pt en fonction du volume filtré pour les associations de **Pt-BPM/NTC**.

De plus, on constate de manière très cohérente que la valeur du rapport de la pente de chacune des droites de la Figure II-18 sur le taux de couverture correspondant présente une valeur pratiquement constante (Tableau II-2).

Taux de couverture	Pente des droites de la Figure II-18	Rapport pente / taux de couverture
50 %	1819	36,4
20 %	729	36,5
10 %	358	35,8
3 %	115	38,5

Tableau II-2 : Rapport des pentes des droites de la Figure II-18 sur le taux de couverture NP/NTC correspondant.

II.1.6 Mesure d'épaisseur des couches actives

Pour une dispersion donnée nous avons vu que l'augmentation du volume filtré sur le feutre augmente la densité surfacique de platine. Cette augmentation se traduit également par une augmentation de l'épaisseur des couches actives. L'enrobage d'un morceau d'électrode, maintenu sur sa tranche par un ressort, dans une résine thermodurcissable, suivi d'un polissage (Figure II-19) permet d'observer les électrodes en coupe transversale et d'estimer par microscopie optique l'épaisseur des couches actives. Cette dernière est essentiellement liée à la quantité de nanotubes déposée.

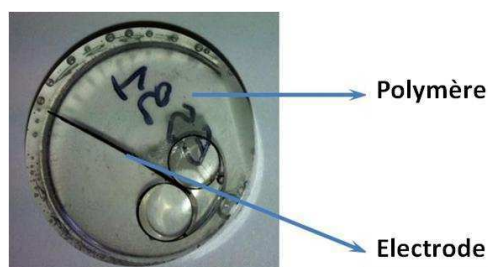


Figure II-19 : Photo et schéma de l'enrobage d'un morceau d'électrode dans une résine pour la mesure d'épaisseur des couches actives.

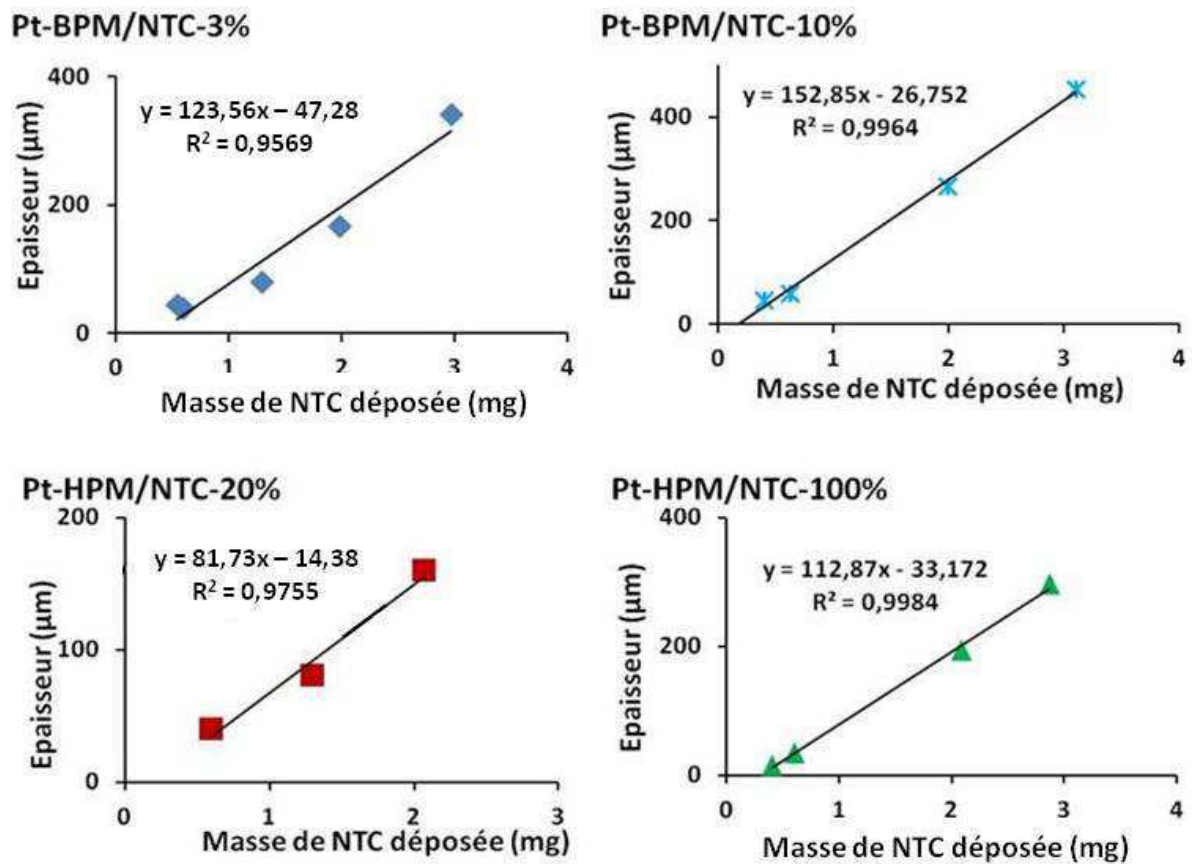


Figure II-20 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la masse de nanotubes déposée pour les différentes dispersions préparées.

La Figure II-20 montre l'évolution de l'épaisseur en fonction de la masse de nanotubes déposée pour les différentes dispersions préparées. L'évolution observée est une droite dont l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle. Ceci suggère qu'une fraction de la masse déposée ne contribue pas à la formation d'une couche d'épaisseur bien déterminée. Cette tendance peut être expliquée par le fait que le feutre de carbone possède une certaine rugosité, en conséquence lorsque la quantité de dispersion déposée est trop faible la couche formée ne possède pas une épaisseur homogène et bien définie (Figure II-21).

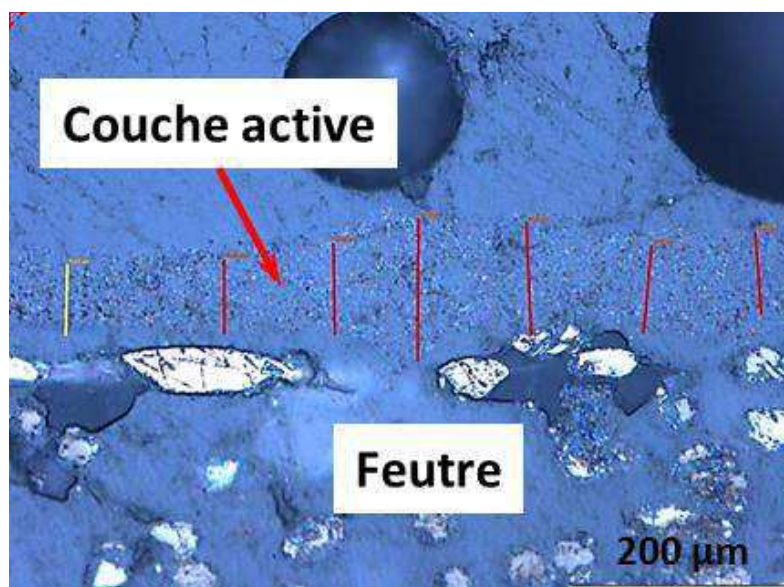


Figure II-21 : **Pt-HPM 100%**, volume filtré 30 mL, masse NTC déposée 0,6 mg, $D_{Pt} = 1,5 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$. Les tâches circulaires sont dues à des bulles d'air piégés dans la résine.

Il faut atteindre une certaine quantité de dispersion filtrée pour obtenir une couche homogène, qui possède alors une épaisseur beaucoup plus importante que la rugosité du feutre. Dans cette situation la densité volumique de catalyseur dans la couche active est bien définie (Figure II-22).

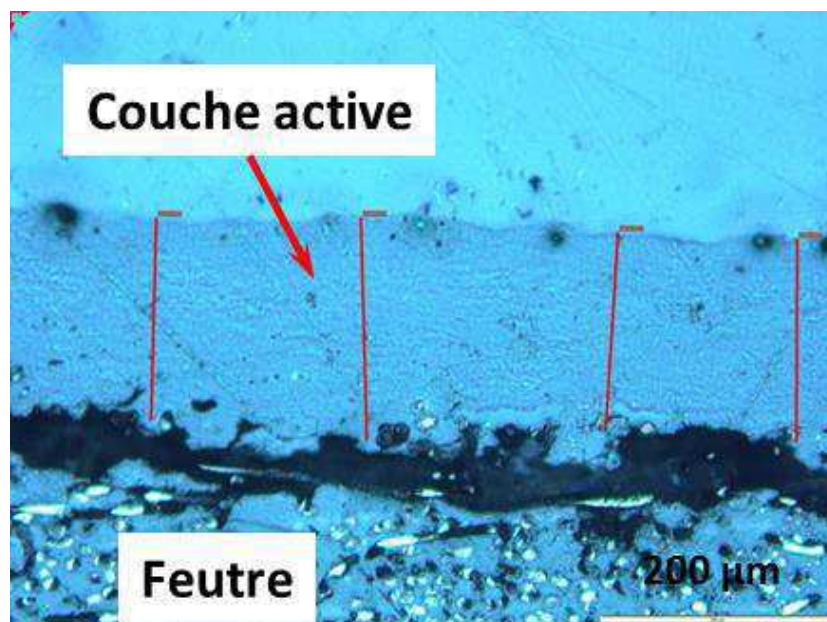


Figure II-22 : **Pt-HPM-100%**, volume filtré 150 mL, masse NTC déposée 3 mg, $D_{Pt} = 7,2 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$.

II.1.7 Conclusion

Nous avons élaboré des électrodes poreuses modèles à partir de nanoparticules de platine greffées d'une composante organique et de nanotubes de carbone. Deux types de nanoparticules de platine enrobées ont été utilisés : **Pt-BPM** (Composante organique de **Bas Poids Moléculaire**) et **Pt-HPM** (Composante organique de **Haut Poids Moléculaire**).

Les électrodes sont fabriquées par filtration de la combinaison **NP/NTC** sur un feutre de carbone. Pour chaque combinaison caractérisée par le type de nanoparticule greffée et le taux de couverture **NP/NTC**, on peut faire varier le volume de filtration pour contrôler le chargement de platine. On peut obtenir ainsi **pour chaque type de combinaison NP/NTC une collection d'électrodes** possédant un chargement en platine décroissant. Une mesure par fluorescence X directement effectuée sur les électrodes confirme que nous contrôlons bien le chargement en platine dans les différentes électrodes poreuses.

Les collections d'électrodes obtenues pour chaque type de combinaison **NP/NTC** ont été caractérisées par électrochimie vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

II.II. Nouvelles approches pour la caractérisation électrochimique d'électrodes poreuses en réduction de O₂

Dans cette seconde partie du chapitre II, nous allons caractériser par électrochimie les électrodes poreuses dont la formation a été décrite précédemment. Deux approches originales de caractérisation de la réduction de l'oxygène sur électrode poreuse sont ici présentées ainsi que les raisons pour lesquelles elles ont été développées. Ces deux approches concernent d'une part une méthode alternative à l'utilisation d'électrodes tournantes pour la détermination de la sélectivité de la réduction de l'oxygène (nombre d'électrons impliqués dans la réduction de l'oxygène, noté *n*) et d'autre part la mesure de l'aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de l'oxygène.

Des mesures systématiques visant à déterminer la sélectivité et l'aire spécifique d'électrode poreuse reliée à la réduction de O₂ ont été réalisées sur les collections d'électrodes obtenues à partir des six combinaisons **NP/NTC** préparées selon l'approche décrite dans la première partie de ce chapitre.

II.II.1. Mesure électrochimique

II.II.1.1. Montage électrochimique

Pour effectuer les mesures électrochimiques, nous utilisons un montage classique « à 3 électrodes » (Figure II-23).

- Les différentes électrodes poreuses modèles **NP/NTC** constituent les électrodes de travail, et sont reliées au circuit électrique du potentiostat par un fil d'or de 0,5 mm de diamètre.
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé avec du chlorure de sodium (ECS, -0,236 V vs. ENH). Le chlorure de sodium est utilisé plutôt que le chlorure de potassium car celui-ci précipite en milieu acide perchlorique qui est le milieu électrolyte

utilisé dans nos expériences. Afin de limiter une contamination par NaCl, l'électrode de référence est plongée dans une garde contenant l'électrolyte.

- La contre-électrode est une électrode de platine polycristallin avec une surface de 2 cm².

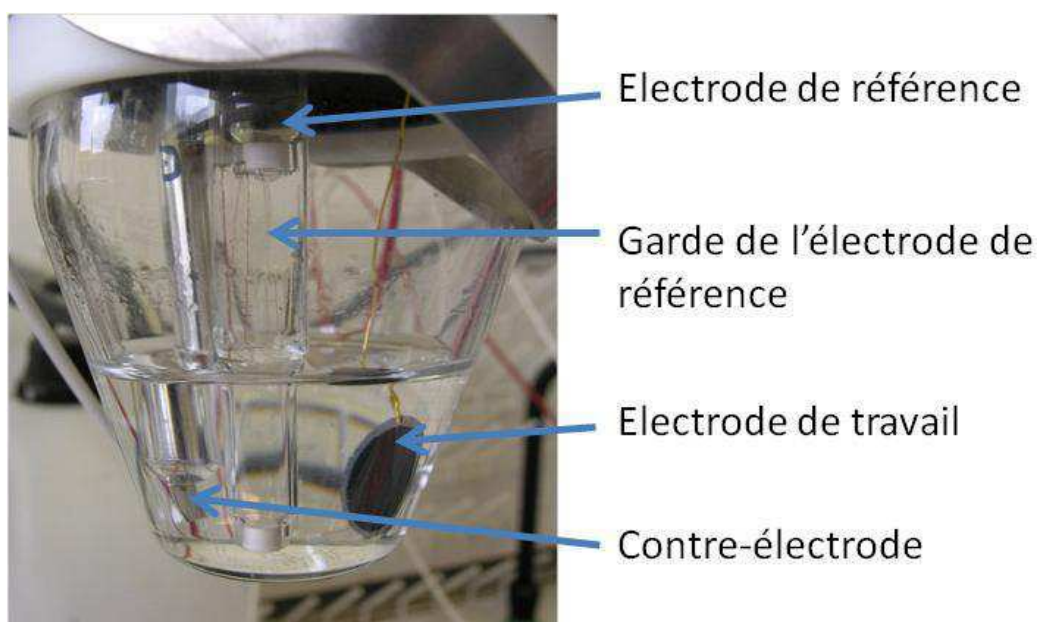


Figure II-23 : Cellule avec un montage à trois électrodes dans lequel l'électrode poreuse est l'électrode de travail.

II.II.1.2. Imprégnation des électrodes poreuses par l'électrolyte

En raison de la présence des nanotubes de carbone et du Téflon dans le feutre de carbone, les électrodes présentent un certain caractère hydrophobe qui est plus ou moins marqué selon le taux de couverture des nanotubes par les nanoparticules et la nature de l'enrobage organique greffé à la surface des **NP**. Pour les électrodes à base de **Pt-BPM** utilisées ici, des études antérieures ont montré que lorsque le taux de couverture des nanotubes est plus important, la couche active devient plus hydrophile. En revanche pour les nanoparticules de type **Pt-HPM**, le caractère hydrophobe de l'enrobage conduit à des structures hydrophobes assez indépendamment du taux de couverture (Figure II-24).

La conséquence de ce caractère hydrophobe est que l'imprégnation (ou mouillage) des électrodes poreuses par l'électrolyte ne se fait pas de façon spontanée quand elles y sont immergées. Il est donc nécessaire de faire pénétrer l'électrolyte dans les porosités de l'électrode (celles du feutre et de la couche active) pour réaliser la mesure électrochimique. Pour cela, l'électrode est immergée dans de l'éthanol à 96 % pendant quelques secondes, elle est ensuite rincée avec de l'eau pure et enfin avec l'électrolyte. Le mouillage à l'éthanol assure une imprégnation totale de l'électrode ⁽⁸⁹⁾.

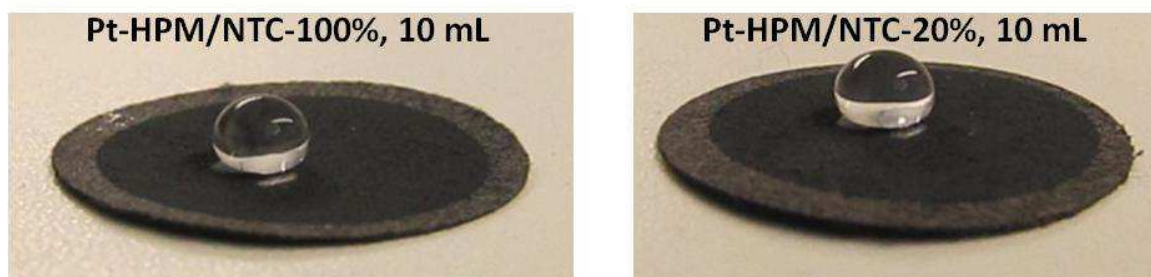


Figure II-24 : Photographies d'électrodes sur lesquelles a été déposée une goutte d'eau, à gauche **Pt-HPM/NTC-100%** (volume filtré 10 mL, $D_{Pt} = 0,5 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$), à droite **Pt-HPM/NTC-20%**, (volume filtré 10 mL, $D_{Pt} = 0,1 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$).

Après s'être assuré de l'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte, une série de cycles de voltampérométrie est effectuée dans le domaine de potentiel + 0,04 à + 0,8 V vs. ENH à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Cette série de cycles est réalisée sous bullage d'oxygène. Le but de cette manipulation est d'éliminer le résidu de catalyseur à base de fer présent dans les nanotubes de carbone et qui serait accessible à l'électrolyte (une partie du fer se trouve à l'intérieur des nanotubes et n'est pas accessible à l'électrolyte).

Sur la Figure II-25, on observe **des courants transitoires**, en particulier un courant d'oxydation important vers 0,2 V vs. ENH. Ils sont reliés à la présence du résidu à base de fer qui est accessible à l'électrolyte (premier balayage). Comme nous l'avons mentionné ces résidus sont constitués essentiellement de fer α et γ , de carbure et de formes oxydées de fer. Ces courants diminuent rapidement dès le deuxième balayage. Ceci indique que le résidu à base de fer s'oxyde puis passe vraisemblablement dans l'électrolyte sous forme

d'ions. Après cent balayages, on obtient un signal stabilisé (superposition des cycles) de nature essentiellement capacitive.

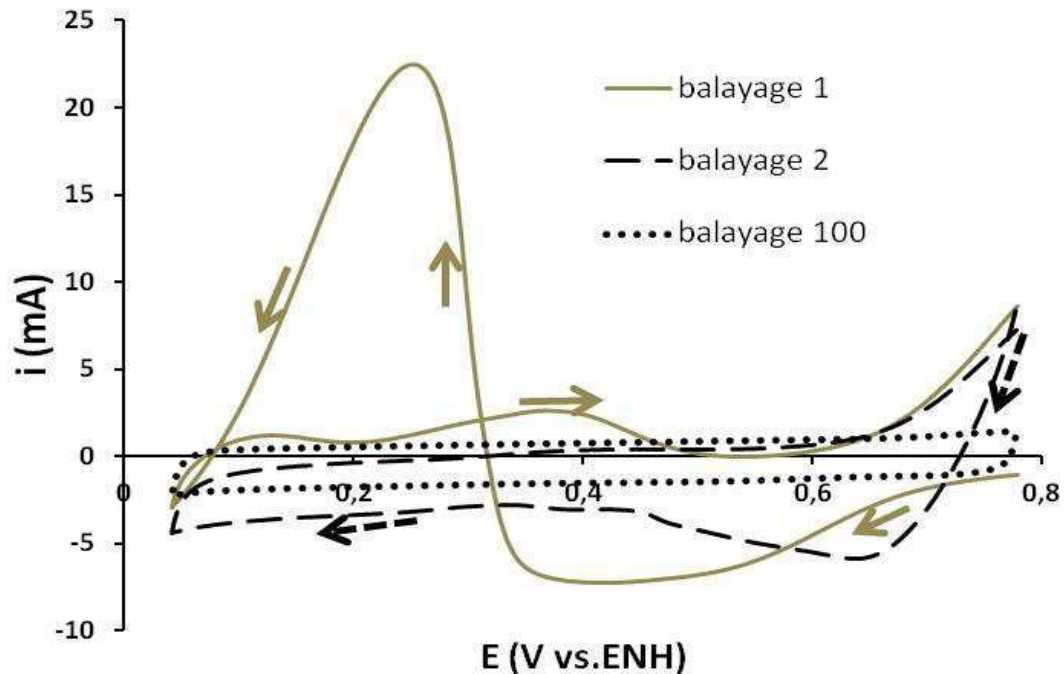
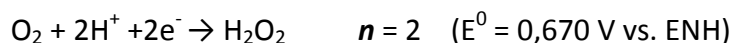


Figure II-25 : Voltampérogrammes n° 1, 2 et 100 (100 mV.s⁻¹) d'une électrode **Pt-BPM/NTC-10%** (volume filtré 10 mL D_{Pt} = 6,4 µgPt.cm⁻²) enregistrés dans l'électrolyte saturé en oxygène montrant l'élimination du résidu de fer présent dans les nanotubes et qui est accessible à l'électrolyte.

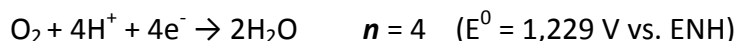
II.II.2. Nouvelle approche pour mesurer le nombre moyen d'électrons impliqués dans la réduction de l'oxygène (*n*)

II.II.2.1. Pourquoi une nouvelle approche ?

La sélectivité de la réduction de l'oxygène (notée *n*), qui correspond au nombre moyen d'électrons transférés par molécule d'oxygène lors de la réduction, est un paramètre important pour caractériser les électrodes des piles à combustible. En effet la réduction de l'oxygène peut conduire à la formation d'eau oxygénée:



ou à la formation d'eau :



Dans le premier cas, 2 électrons sont échangés ; dans le deuxième cas, 4 électrons sont échangés. Une structure électrocatalytique de la réduction de O₂ ne produisant que de l'eau oxygénée aura une sélectivité égale à 2, une structure ne produisant que de l'eau aura une sélectivité égale à 4. Enfin, si une structure électrocatalytique produit, à partir de la réduction de l'oxygène, de l'eau et de l'eau oxygénée, la sélectivité aura une valeur comprise en 2 et 4.

Classiquement, la mesure de n est effectuée en enregistrant la réduction de l'oxygène sur le catalyseur préalablement déposé sur le disque d'une électrode tournante ou d'une électrode tournante à disque et à anneau. Dans le premier cas c'est l'exploitation de l'équation de Koutecky-Levich qui permet de calculer une valeur de n ⁽⁹⁰⁾. Dans le second cas, une détection électrochimique de l'eau oxygénée éventuellement produite est réalisée sur l'anneau pendant que la réduction de l'oxygène s'effectue sur le disque. Bien qu'elle soit très largement répandue, l'utilisation des électrodes tournantes comporte une difficulté particulière liée au contrôle de l'homogénéité du dépôt de catalyseur sur le disque qui explique peut-être pourquoi il existe finalement dans la littérature assez peu d'études mentionnant clairement l'impact de la densité de catalyseur sur la valeur de sélectivité finalement déterminée. On peut cependant citer quelques publications récentes illustrant clairement ce point particulier ^{(78) (91) (92)}. Au cours de nos études nous avons tenté de manière répétée de réaliser des mesures de n en utilisant une électrode tournante à disque. Parmi les 6 dispersions préparées dans ce travail, seule la dispersion **Pt-BPM/NT-50%** a donné des résultats d'une reproductibilité acceptable (n étant proche de 4). Pour toutes les autres dispersions une très mauvaise reproductibilité des mesures a été constatée, probablement en raison de l'impossibilité de contrôler l'homogénéité du dépôt d'électrocatalyseur (composite **NP/NTC**) sur le disque de l'électrode. Les travaux de Biddinger *et al* ⁽⁷⁸⁾, qui rapportent l'impact du chargement en catalyseur sur la mesure de sélectivité pour des électrocatalyseurs à base de platine et des électrocatalyseurs non-

nobles, illustrent parfaitement la difficulté de réaliser un dépôt homogène par des observations du dépôt effectué sur le disque.

Ces difficultés nous ont motivés à rechercher une méthode alternative à l'utilisation des électrodes tournantes pour la détermination de la sélectivité qui pourrait être mise en œuvre directement sur nos électrodes poreuses modèles.

II.II.2.2. Quelle approche ?

L'approche que nous envisageons d'utiliser consiste à exploiter la mesure de la réduction de l'oxygène par chronoampérométrie à un potentiel déterminé. Dans une telle expérience, à tout moment, nous pouvons obtenir une charge correspondant à la réduction de O₂ (**Q_{ORR}**). Le nombre total de moles d'électrons transférés (**MTe⁻**) pendant la réduction de l'oxygène peut être calculé selon l'équation (II-1) où F est le nombre de Faraday:

$$\mathbf{MTe^- = Q_{ORR} / F} \quad (\text{II-1})$$

Supposons que l'on soit capable de déterminer de manière très précise la quantité totale de H₂O₂ produite éventuellement (**M_{H2O2}**) dans l'électrolyte. Nous pouvons ensuite calculer le nombre de moles d'électrons transférés par réduction de O₂ pour former H₂O₂ (**M2e⁻**) :

$$\mathbf{M2e^- = 2 \times M_{H2O2}} \quad (\text{II-2})$$

Ainsi en comparant la charge associée à la réduction de O₂ et la quantité de H₂O₂ produite nous pouvons obtenir le pourcentage de H₂O₂ produit (**H₂O₂ %**) et la valeur de **n** :

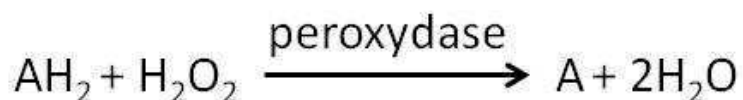
$$\mathbf{H_2O_2 \% = \frac{M2e^-}{MTe^-} \times 100 \%} \quad (\text{II-3})$$

$$\mathbf{n = 2 \times H_2O_2 \% + 4 \times (1 - H_2O_2 \%)} \quad (\text{II-4})$$

La clé de cette nouvelle méthode est donc de trouver un système très sensible, efficace et rapide pour mesurer la quantité totale de H₂O₂ éventuellement produite dans l'électrolyte pendant la réduction de l'oxygène. Il existe plusieurs méthodes de dosage de

l'eau oxygénée comme par exemple les dosages par iodométrie ou utilisant KMnO₄. Ces méthodes sont lentes et d'une sensibilité limitée et nous ont semblé peu pratiques à utiliser.

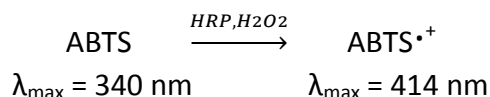
En biochimie, les enzymes de type peroxydase catalysent des réactions d'oxydo-réduction impliquant la réduction d'un peroxyde, comme l'eau oxygénée, et l'oxydation d'un substrat.



Si le substrat est un colorant, l'activité de l'enzyme peut être suivie par spectroscopie UV-Visible, ce qui permet par exemple d'étudier la cinétique de l'enzyme. Un colorant très courant est l'ABTS (2,2'-azino-bis(3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonate) dont l'utilisation a été rapportée en 1975 ⁽⁹³⁾ avec l'enzyme HRP (Horseradish Peroxydase). L'ABTS peut être également utilisé pour caractériser la cinétique de tout enzyme produisant de l'eau oxygénée, comme par exemple le glucose oxydase. Enfin, son utilisation est également suggérée pour doser l'eau oxygénée contenue dans un milieu liquide, c'est cette approche que nous avons développée.

II.II.2.3. Dosage de H₂O₂ par le Système ABTS-HRP : courbe de calibration

Le principe de ce dosage est d'utiliser le chromogène ABTS, lequel est oxydé par H₂O₂ en présence de l'enzyme HRP. L'état oxydé de l'ABTS présente une absorption maximum à 414 nm tandis que l'ABTS elle-même a une absorption maximum à 340 nm :



Grâce à l'action de l'enzyme, et si la concentration d'eau oxygénée est suffisamment faible, cette réaction entraîne la consommation rapide et complète d'eau oxygénée dans le milieu liquide, qui peut être suivie par la mesure de l'intensité du pic d'absorption de

l'espèce ABTS^{•+}. Il est donc possible de bâtir une courbe de calibration en préparant des solutions de concentrations différentes en H₂O₂ en procédant comme suit :

- Préparation de la solution de HClO₄ (0,1 M). A partir de cette solution de HClO₄, on prépare la solution de H₂O₂ (0,02 mM dans HClO₄ 0,1 M)
- Préparation de la solution tampon phosphate salin (PBS, un comprimé dans 200 mL d'eau, pH = 7,4). A partir de cette solution, on prépare la solution tampon contenant l'ABTS (0,0144 mM) et le HRP (0,021 mg.mL⁻¹).
- Pour faire la mesure UV-Visible, 3 ml de la solution ABTS-HRP-PBS et un volume choisi de la solution de H₂O₂ sont mélangés dans la cuve du spectromètre. 3 mL de la solution ABTS-HRP-PBS et un même volume de HClO₄ 0,1 M pur que celui choisi pour la solution de H₂O₂ sont également mélangés et introduits dans la cuve de référence. L'ajout de HClO₄ dans la cuve de référence permet en effet de garder les mêmes concentrations d'ABTS et HRP dans les deux cuves, et de s'assurer ainsi que les modifications se produisant dans la cuve de mesure du milieu sont *a priori* uniquement induites par H₂O₂.
- Un balayage en longueur d'onde entre 200 nm et 800 nm est réalisé juste après le remplissage des deux cuves, cette procédure est répétée pour différents volumes de H₂O₂.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-26. Nous observons bien que le pic d'absorbance d'ABTS^{•+} à 414 nm augmente en fonction de la quantité de H₂O₂ ajoutée (haut). Dans les deux cuves on a la même concentration initiale d'ABTS, l'ajout de H₂O₂ consomme l'ABTS et diminue sa concentration dans la cuve d'échantillon ; par conséquent, nous avons une « absorption négative » à 340 nm qui correspond à la diminution de la concentration d'ABTS dans la cuve de mesure.

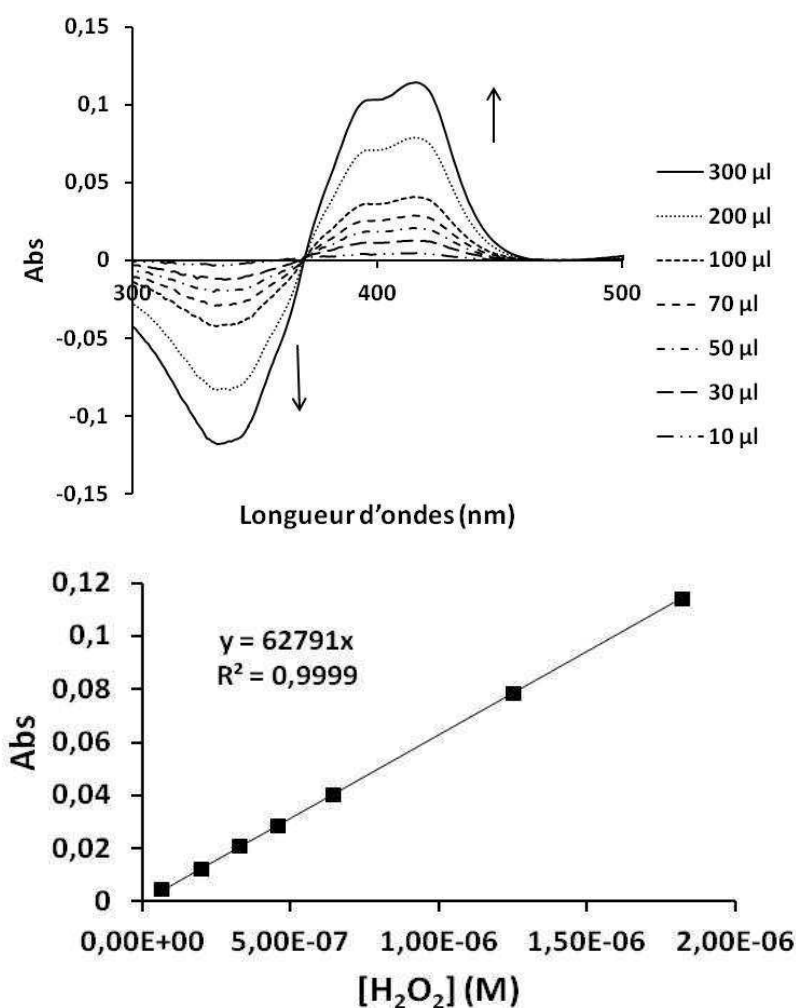


Figure II-26 : Spectre d'absorption de la solution ABTS-HRP-PBS avec différents volumes d'une solution de H_2O_2 à 0,02 mM ajoutés (haut) ; Courbe de calibration représentant l'absorbance d'ABTS⁺ en fonction de la concentration de H_2O_2 dans la cuvette d'échantillon (bas).

La Figure II-26 montre que nous pouvons doser H_2O_2 jusqu'à une concentration de l'ordre de 10^{-8} M. Nous obtenons une courbe de calibration linéaire en traçant l'intensité du pic d'absorbance d'ABTS⁺ en fonction de la concentration de H_2O_2 dans la cuve d'échantillon (Figure II-26 en bas). En utilisant cette courbe de calibration, nous pouvons déterminer dans l'électrolyte la quantité totale de H_2O_2 éventuellement produite pendant la réduction de l'oxygène, ce qui permet ainsi de calculer la valeur de n . Une telle courbe de calibration a été reproduite de nombreuses fois au cours de nos travaux. La figure ci-après montre l'excellente reproductibilité de la pente de la courbe de calibration.

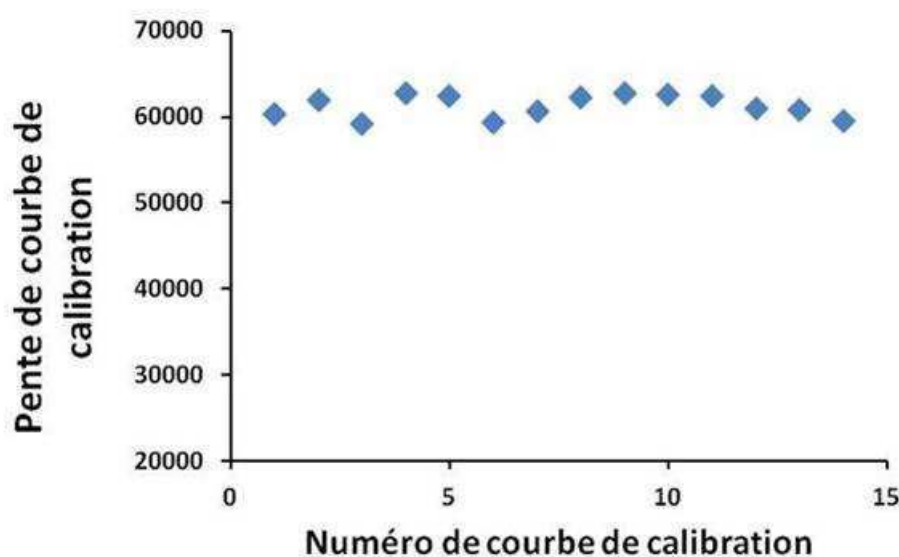


Figure II-27 : Pentes des courbes de calibration.

Dans la pratique, nous avons constaté que les solutions de HRP/ABTS qui sont préparées en milieu tampon phosphate PBS et celle de H₂O₂ préparée dans HClO₄ 0,1 M pouvaient être utilisées pendant 3 mois en donnant la même courbe de calibration.

II.II.2.4. Validation de la méthode de mesure de la sélectivité sur des systèmes électrocatalytiques connus

Il est nécessaire de vérifier la fiabilité de notre méthode sur des électrodes qui ont des valeurs de n déjà rapportées dans la littérature. Pour cela, deux types de matériaux dont la sélectivité pour la réduction de O₂ est connue ont été choisis: le platine polycristallin pour lequel $n = 4$ ⁽⁹⁴⁾ et des nanotubes de carbone (NTC) pour lesquels $n = 2 \pm 0,2$ ⁽⁹⁵⁾. Pour le platine polycristallin, une électrode constituée d'une feuille de platine est utilisée comme électrode de travail, tandis que l'électrode à base de nanotubes est formée par filtration sur feutre de carbone d'une dispersion de nanotubes dans l'isopropanol. Nous avons donc deux types d'électrodes (électrode massive et poreuse) pour lesquelles les sélectivités attendues sont respectivement $n = 4$ et $n = 2$.

Avant la mesure de chronoampérométrie, des voltampérométries cycliques sont enregistrées à la vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} dans l'électrolyte saturé en oxygène puis sous argon. Ces mesures nous permettent de choisir le potentiel pour l'expérience de chronoampérométrie, potentiel auquel le courant mesuré n'est lié qu'à la réduction de l'oxygène.

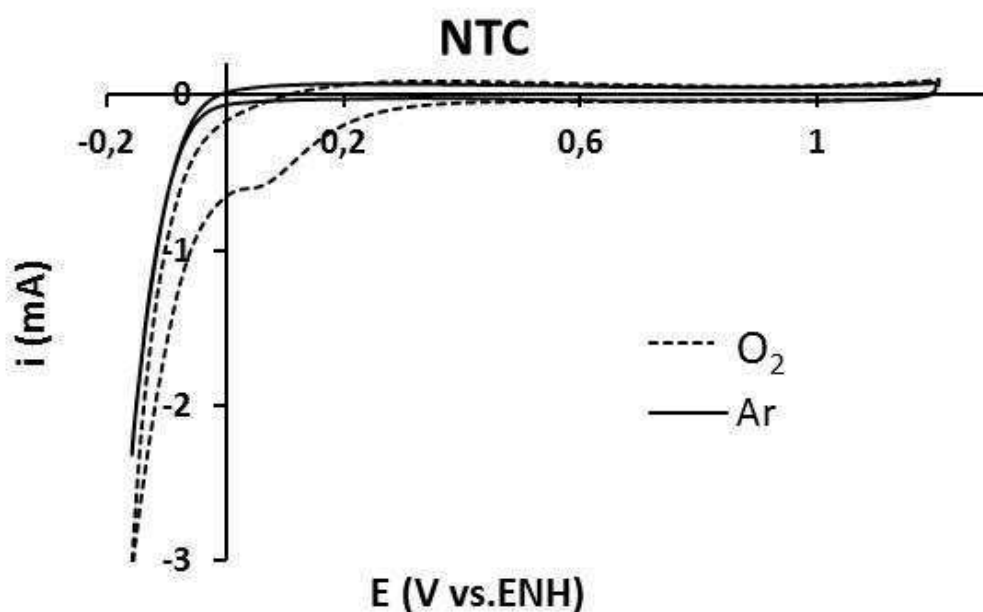


Figure II-28 : Voltampérogrammes expérimentaux sur l'électrode **NTC** saturée en O_2 et en Ar (vitesse de balayage à 5 mV.s^{-1}).

Pour l'électrode poreuse à base de **NTC**, la Figure II-28 montre que quand le potentiel est inférieur à 0 V vs. ENH, un courant qui est lié à la réduction de H^+ apparaît. Lorsque le potentiel est supérieur à 0,2 V vs. ENH, le courant de réduction de l'oxygène devient très faible. Nous avons donc choisi le potentiel 0,08 V vs. ENH pour la mesure de chronoampérométrie. Une mesure similaire réalisée sur l'électrode de platine nous conduit à choisir le potentiel de 0,5 V vs. ENH.

Aux potentiels choisis, l'intégrale du courant de chronoampérométrie (Figure II-29 à gauche) montre la charge liée à la réduction de l'oxygène pour ces deux électrodes. Au bout de 30 minutes de chronoampérométrie, la charge est notée ; et au même temps, le dosage de H_2O_2 est effectué sur un prélèvement de l'électrolyte. Sur la Figure II-29 (droite), on

observe clairement un pic d'absorbance à 414 nm pour l'électrode poreuse à base de **NTC**, ce qui indique que l'on a produit H₂O₂ dans l'électrolyte. En revanche pour l'électrode de platine polycristallin, l'absence du pic à 414 nm indique que H₂O₂ n'est pas détectable dans l'électrolyte.

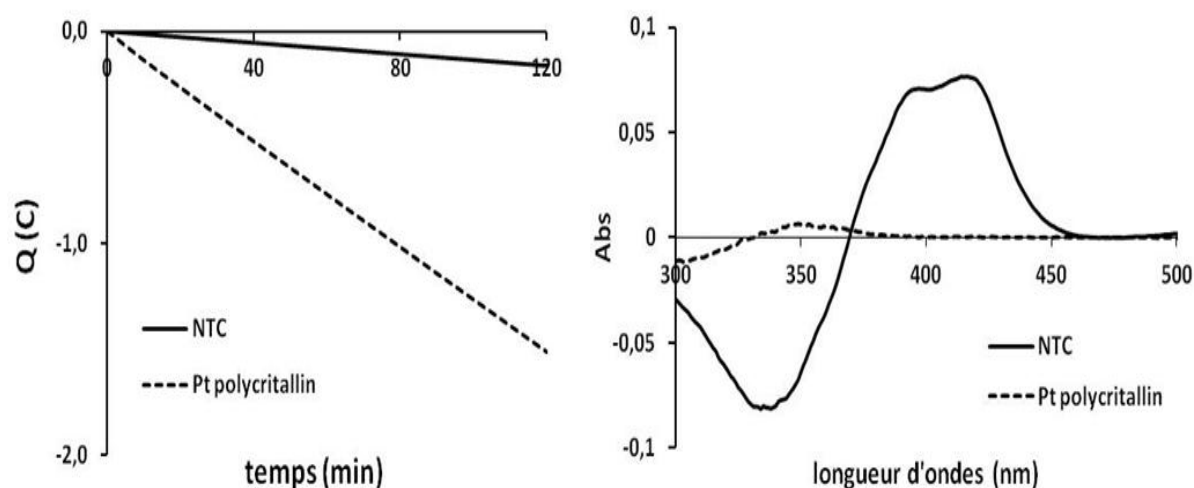


Figure II-29 : Intégrale du courant de chronoampérométrie d'électrode **NTC** et Pt polycristallin (gauche) ; Spectre d'absorption du mélange de 3 mL de la solution ABTS-HRP-PBS et 300 μ L d'électrolyte après 30 minutes de mesure de chronoampérométrie (droite).

Grâce à la courbe de calibration établie précédemment (Figure II-26 en bas, page 75), la quantité de H₂O₂ produite peut être quantifiée et la valeur de n et le pourcentage de H₂O₂ peuvent être calculés en utilisant l'équation (II-4). Le Tableau II-3 montre que les valeurs de n mesurées par notre méthode sont bien cohérentes avec celles indiquées dans la littérature pour les matériaux utilisés.

	Valeur de n dans la littérature	Valeur de n mesurée	Pourcentage de H ₂ O ₂ mesuré
Pt polycristallin	4	4,0	0%
NTC	$2 \pm 0,2$	2,04	98%

Tableau II-3 : Valeur de n et pourcentage de H₂O₂ mesuré par la nouvelle méthode comparée avec la valeur de n dans la littérature pour des électrodes à base de platine polycristallin et de nanotubes de carbone.

Nous avons voulu étudier pour ces deux systèmes de référence l'influence du temps de chronoampérométrie sur la valeur trouvée pour n . Ainsi au total trois prélèvements d'électrolyte ont été effectués pour chacun des deux systèmes étudiés, à 30 minutes, 60 minutes et 120 minutes. La valeur de n et le pourcentage de H₂O₂ produit en fonction du temps de prélèvement sont montrés sur la Figure II-30.

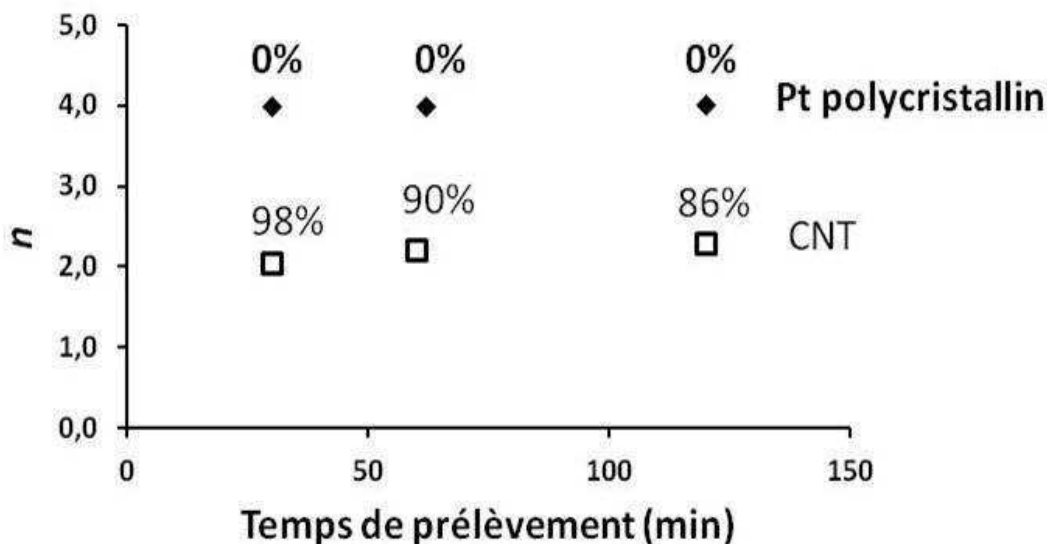
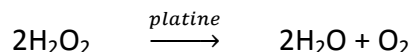


Figure II-30 : Valeurs de n et pourcentage de H₂O₂ produit en fonction du temps de prélèvement pour une électrode à base de **NTC** et une électrode de platine polycristallin.

Pour le platine polycristallin, les valeurs de n sont rigoureusement constantes au cours du temps ; tandis que pour les **NTC**, le pourcentage de H₂O₂ produit diminue en fonction du temps, par conséquent, la valeur de n augmente. Logiquement, le pourcentage de H₂O₂ produit ne doit pas changer en fonction du temps de prélèvement, il est donc nécessaire de comprendre l'origine de la perte de H₂O₂.

L'eau oxygénée produite est susceptible de subir une dismutation homogène et/ou hétérogène. Dans le deuxième cas, la présence de la contre-électrode de platine dans l'électrolyte peut jouer un rôle :



Deux expériences ont donc été menées dans deux cellules séparées afin d'évaluer l'effet de la contre-électrode (Figure II-31) sur la concentration de H_2O_2 . Dans ces expériences, la concentration initiale en H_2O_2 dans l'électrolyte est de 1 mM, et l'électrolyte est saturé en argon. Dans la cellule a), une contre-électrode et une électrode de référence sont immergées dans l'électrolyte ; tandis que pour la cellule b), il n'y a que l'électrode de référence qui est introduite dans l'électrolyte.

Un dosage de H_2O_2 est effectué sur un prélèvement de l'électrolyte toutes les 15 ou 30 minutes sur une période de 3 heures. Pendant cette durée, les cellules sont maintenues sous agitation et sous bullage d'argon sans être connectées au potentiostat.

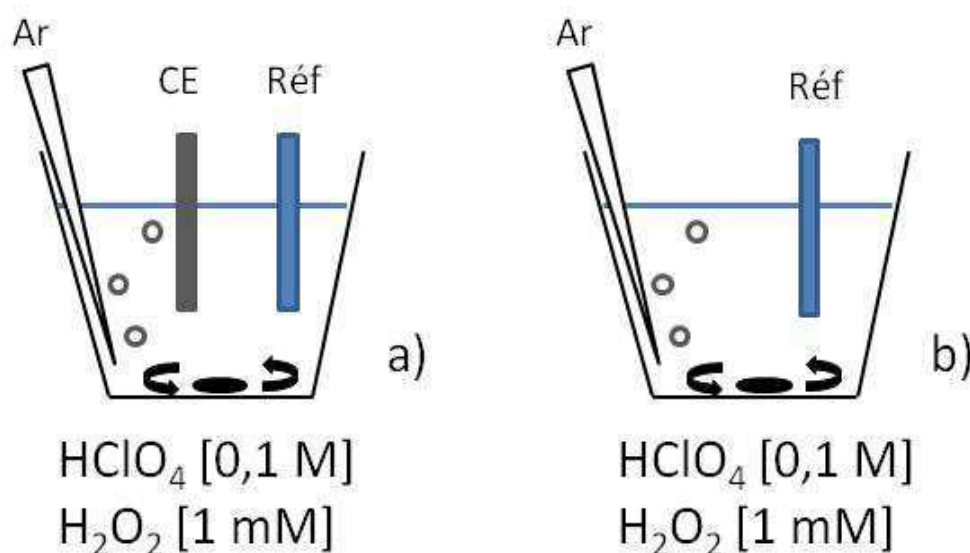


Figure II-31 : Cellules pour étudier la dismutation de H_2O_2 par la contre électrode (CE : contre-électrode ; Réf : électrode de référence).

L'évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps de prélèvement tirée de ces expériences est montrée sur la Figure II-32 :

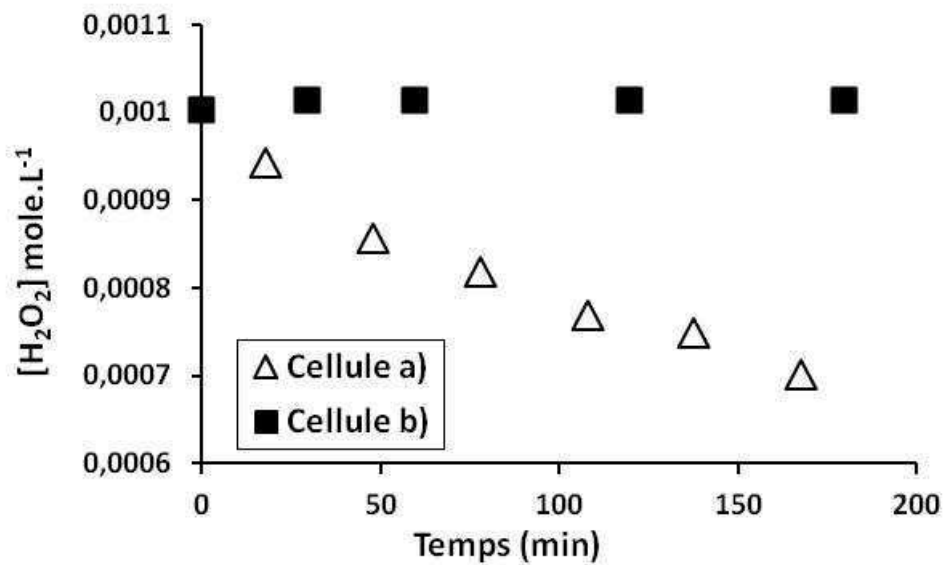


Figure II-32 : Concentration de H_2O_2 dans l'électrolyte en fonction du temps de prélèvement dans les cellules a) en présence de l'électrode de Pt polycristallin et b) sans la contre électrode en Pt.

Nous constatons que dans la cellule b), la concentration de H_2O_2 est constante ; tandis que pour la cellule a), la concentration de H_2O_2 diminue en fonction du temps. Cette expérience nous a donc permis de vérifier que la contre-électrode en platine polycristallin dismute le H_2O_2 de manière significative, mais relativement lente. Cet effet peut expliquer la diminution du pourcentage de H_2O_2 produit en fonction du temps de prélèvement pour l'électrode **NTC** (Figure II-30). La Figure II-32 nous donne une cinétique de la dismutation de H_2O_2 ; avec cette cinétique, nous pouvons corriger approximativement la valeur de n en fonction du temps de prélèvement pour l'électrode **NTC**. La Figure II-33 montre qu'après la correction, la valeur de n ne varie plus en fonction du temps.

Suite à ces études concernant la dismutation de H_2O_2 , nous avons choisi un temps de prélèvement dans l'électrolyte inférieur à 30 minutes qui a été utilisé pour les premières mesures sur les structures **NP/NTC**.

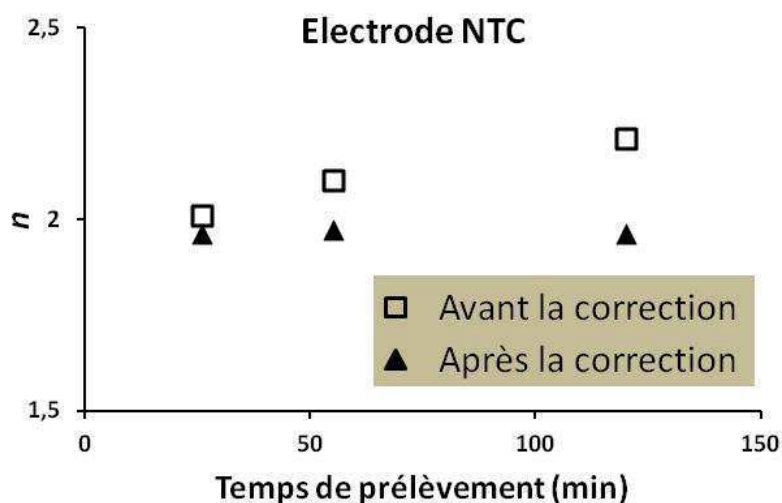


Figure II-33 : Valeurs de n en fonction du temps de prélèvement pour l'électrode **NTC** avant et après la correction de la perte de H₂O₂ induite par la contre électrode en platine.

II.II.2.5. Evaluation de la méthode de mesure de n sur les structures poreuses modèles NP/NTC

Dans ce paragraphe nous rapportons la mise en œuvre de la méthode de mesure de n sur les électrodes poreuses modèles dont l'élaboration a été décrite dans la première partie de ce chapitre. Nous avons dans un premier temps évalué la dismutation de H₂O₂ par des structures poreuses comportant des nanoparticules de platine enrobées. Deux types de structures ont été étudiés (**Pt-BPM-50%** et **Pt-BPM-10%**). Deux cellules séparées sont préparées et les mêmes conditions d'évaluation de la dismutation de H₂O₂ par la contre électrode en platine sont utilisées. Dans la cellule a) une électrode poreuse à base de **NP/NTC**, une contre-électrode et une électrode de référence sont immergées dans l'électrolyte ; tandis que pour la cellule b), une contre-électrode et une électrode de référence sont immergées dans l'électrolyte (Figure II-34). Les cellules sont maintenues sous argon et sous agitation, et un dosage de H₂O₂ dans l'électrolyte est effectué toutes les 15 ou 30 minutes sur une période de 3 heures.

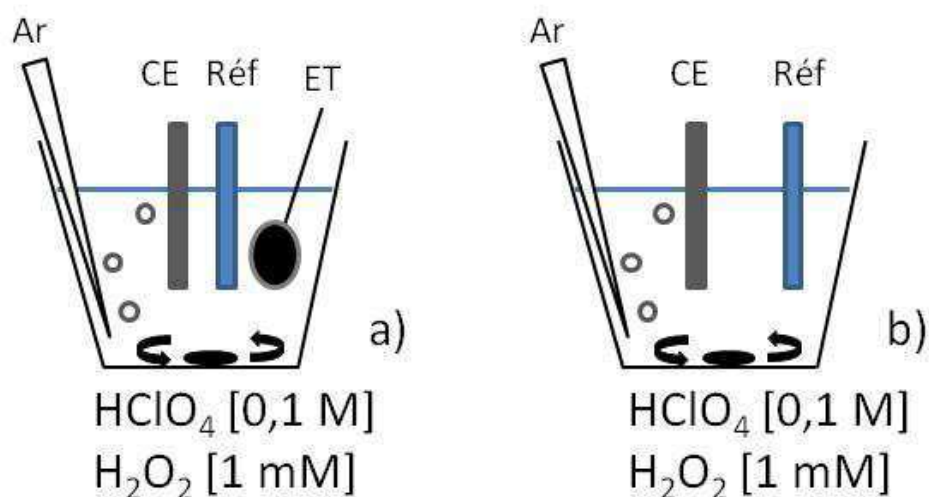


Figure II-34 : Cellules pour étudier la dismutation de H_2O_2 par l'électrode de **NP/NTC** (CE : contre-électrode ; Réf : électrode de référence ; ET : électrode de travail).

Un exemple d'évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps de prélèvement pour une électrode de **Pt-BPM-10%**, 40mL (chargement de platine : $25,76 \mu g.cm^{-2}$) est montré sur la Figure II-35 :

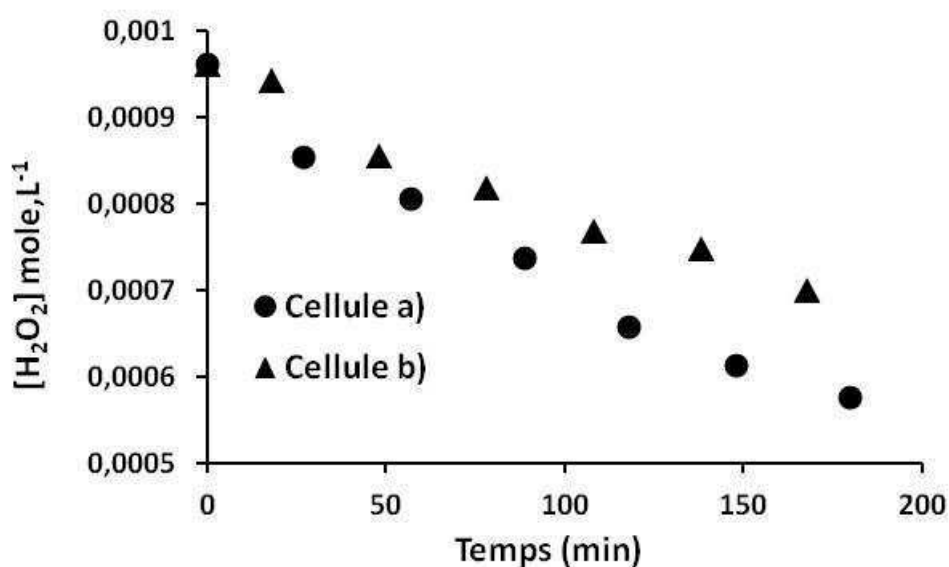


Figure II-35 : Concentration de H_2O_2 dans l'électrolyte en fonction du temps de prélèvement pour la cellule a) comportant l'électrode poreuse **Pt-BPM/NTC-10%**, 40 mL ($25,76 \mu g Pt.cm^{-2}$) et b) sans l'électrode poreuse.

Nous avons déjà montré que, dans la cellule b), une diminution de la concentration de H₂O₂ en fonction du temps de prélèvement est observée en raison de la dismutation de H₂O₂ par la contre-électrode. Sur la Figure II-35, la différence observée entre la cellule a) et la cellule b) est donc due à la dismutation de H₂O₂ par l'électrode de **NP/NTC**. Cette expérience nous donne une cinétique de la dismutation de H₂O₂ par l'électrode de **NP/NTC**. Avec cette cinétique, nous pouvons corriger la valeur de *n*. Le Tableau II-4 montre la valeur de *n* brute et la valeur corrigée pour les deux types de structures poreuses (**Pt-BPM-50%** et **Pt-BPM-10%**). Après la correction de la perte de H₂O₂ par dismutation, pour un temps de chronoampérométrie de 30 minutes, la valeur de *n* corrigée varie de moins de 1 % par rapport à la valeur de *n* non corrigée. Le temps de chronoampérométrie choisi (30 minutes) pour la mesure de *n* permet donc de limiter l'impact de la dismutation sur sa détermination.

Electrode	<i>n</i> non corrigé de la dismutation de H ₂ O ₂	<i>n</i> corrigé de la dismutation de H ₂ O ₂	Δ
Pt-BPM-10%, 40 mL D _{Pt} = 25,76 μg.cm ⁻²	3,757	3,726	0,83%
Pt-BPM-50%, 10 mL D _{Pt} = 32,66 μg.cm ⁻²	3,986	3,984	0,05%

Tableau II-4 : Valeur de *n* avant et après la correction de la perte de H₂O₂ par dismutation induite par deux électrodes poreuses à base de **Pt-BPM/NTC** et pourcentage de variation de *n* avant et après la correction.

Après avoir vérifié l'effet mineur de la dismutation de H₂O₂, une première mesure de *n* a été menée sur une électrode comportant un chargement en platine de 64,15 μg.cm⁻² à partir d'une dispersion de **Pt-BPM/NTC-10%**. Trois mesures de *n* successives ont été effectuées sur cette même électrode, la répétabilité de la mesure est excellente (Tableau II-5).

Electrode : Pt-BPM/NTC-10%, 100 mL Densité surfacique de platine : 64,15 µg.cm ⁻²	Numéro de mesure	Valeur de <i>n</i> mesurée
	1	3,930
	2	3,927
	3	3,932

Tableau II-5 : Valeurs de *n* obtenues pour trois mesures successives réalisées sur la même électrode préparée à partir d'une dispersion **Pt-BPM/NTC-10%**.

Dans une autre série d'expérience, deux électrodes supplémentaires identiques ont été préparées (100mL de **Pt-BPM/NTC-10%**) et la mesure de *n* a été effectuée sur chacune. Le Tableau II-6 montre la remarquable reproductibilité obtenue par la méthode établie pour la mesure de *n* sur les électrodes poreuses.

Electrode : Pt-BPM/NTC-10%, 100 mL	Densité surfacique de platine (µg.cm ⁻²)	Valeur de <i>n</i> mesurée
	64,15	3,930
	65,74	3,926
	64,88	3,931

Tableau II-6 : Valeurs de *n* obtenues pour trois électrodes identiques préparées à partir de la dispersion **Pt-BPM/NTC 10%**.

Tous ces résultats montrent que notre nouvelle méthode de détermination de la sélectivité de la réduction de O₂ est robuste, précise et très reproductible ⁽⁹⁶⁾. Elle peut être mise en œuvre sur des électrodes de formes et de caractéristiques variables (poreuse ou massive). C'est cette méthode qui a été utilisée dans la suite de ce travail pour toutes les mesures de sélectivité de la réduction de l'oxygène.

II.II.3. Un nouveau paramètre spécifique pour caractériser la réduction de l'oxygène des électrodes poreuses

II.II.3.1. Pourquoi un nouveau paramètre ?

Un paramètre classiquement utilisé pour caractériser les électrodes à **base de platine** est la détermination de l'aire électroactive de platine (notée **Pt-SEA**).

Cette aire est liée à l'absorption-désorption électrochimique des protons sur les sites de platine et considère la réduction d'un proton par site de platine. En milieu acide les ions H⁺ présents sont adsorbés puis désorbés suivant l'équation :



Pour mesurer l'aire **Pt-SEA**, la voltampérométrie cyclique est enregistrée sur l'électrode comportant du platine immergée dans l'électrolyte désoxygéné par bullage d'argon. La Figure II-36 montre que ce phénomène (aussi appelé dépôt d'hydrogène en sous potentiel) se manifeste par la charge située entre 0,4 et 0,05 V vs. ENH sur le voltampérogramme. Les structures que l'on observe sur l'enregistrement correspondent à des types de sites Pt reliés à certaines faces cristallines du platine.

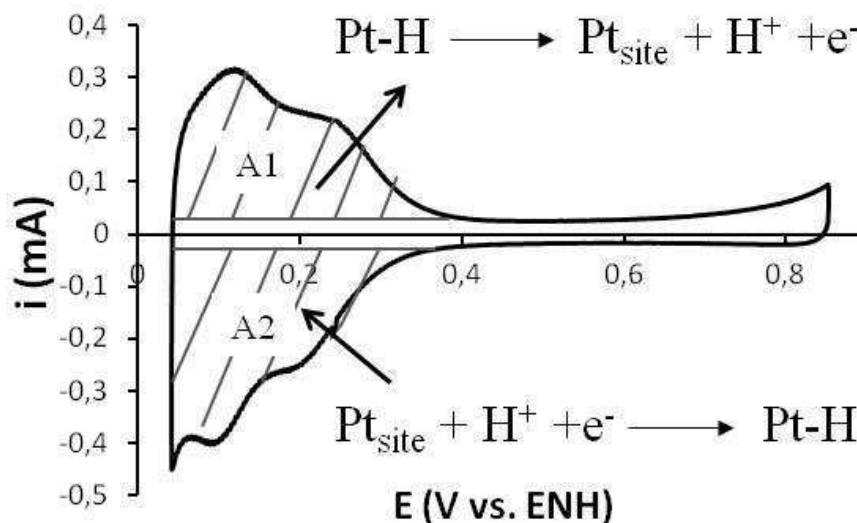


Figure II-36 : Voltampérogramme expérimental sur électrode de platine polycristallin dans HClO₄ 1mol.L⁻¹ désoxygéné (vitesse de balayage 100mV.s⁻¹). A2 : adsorption; A1 : désorption.

Dans le cas de nos électrodes **NP/NTC**, le greffage de molécules à la surface du platine limite considérablement la charge liée à l'adsorption-désorption des protons. Certains sites de platine sont en effet bloqués par le greffage des molécules à la surface des nanoparticules, d'autres ont peut-être une accessibilité limitée à cause de l'enrobage. Lorsque le chargement en platine est trop faible dans l'électrode, la charge impliquée dans l'adsorption-désorption des protons n'est plus décelable, en particulier pour les structures à base de **Pt-HPM/NTC** (Figure II-37).

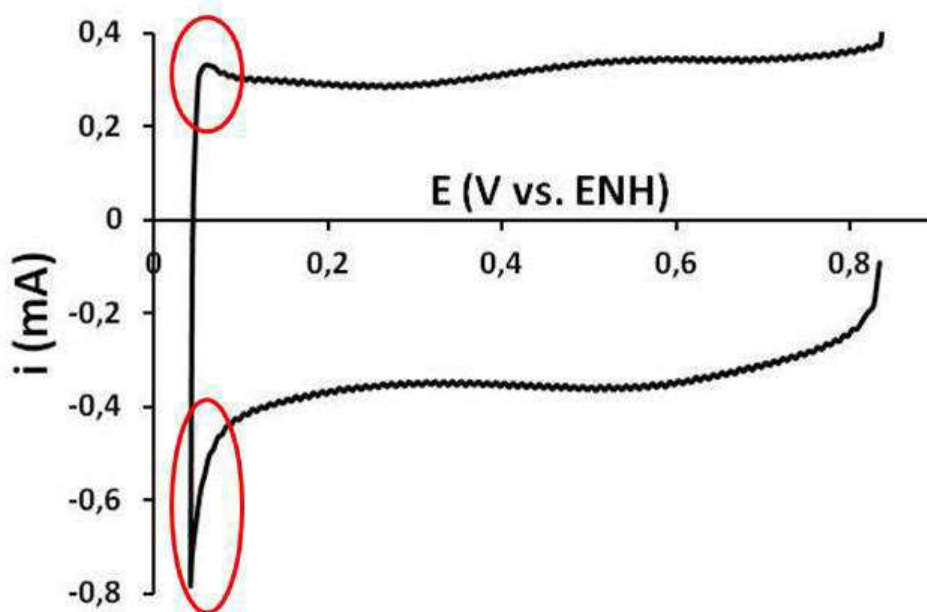


Figure II-37 : Voltampérogramme typique d'un échantillon **Pt-HPM/NTC-100 %** (volume filtré 30 mL, D_{Pt} 1,5 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$) dans HClO_4 1 M désoxygéné (vitesse de balayage 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Si la surface électroactive de platine n'est pas mesurable sur de nombreuses électrodes, il faut noter que l'on peut en revanche estimer une valeur spécifique d'aire électroactive de platine, **S-Pt-SEA**, exprimée en m^2 de platine par g de platine, si nous utilisons une électrode très fortement chargée en nanoparticules de type **Pt-BPM** (Figure II-38). La valeur que l'on trouve pour nos systèmes est d'environ 1,3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{Pt}$. Cette valeur peut être considérée *a priori* comme étant la même pour les nanoparticules de **Pt-HPM** puisque ces nanoparticules sont obtenues à partir de la même particule mère que les nanoparticules de type **Pt-BPM** (Figure II-2 page 46).

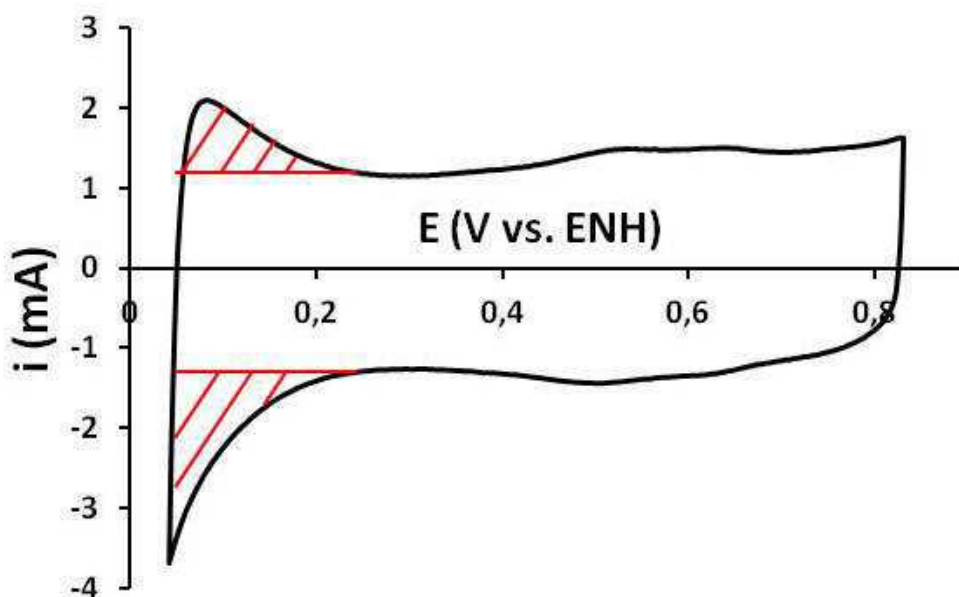


Figure II-38 : Voltampérogramme typique d'un échantillon **Pt-BPM/NTC 20 %** (volume filtré 60 mL, D_{Pt} 76,5 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$) dans HClO_4 1 $\text{mol}.\text{L}^{-1}$ désoxygéné (vitesse de balayage 100 $\text{mV}.\text{s}^{-1}$). Les zones rouges représentent l'aire électroactive.

C'est donc la difficulté de mesure de la surface électroactive de platine qui a motivé les travaux menés au laboratoire visant à mesurer une aire d'électrode directement reliée à la réduction de l'oxygène. De telles mesures ont été abordées au cours d'études précédentes ^{(19) (97)}. Cependant, d'une part la sélectivité de l'oxygène n'avait pas pu être mesurée et avait été considérée comme étant égale à 4 indépendamment du type de dispersion utilisé, d'autre part il n'avait pas été possible d'explorer de manière approfondie l'influence du taux de couverture des nanotubes par les nanoparticules. Grâce à la nouvelle méthode de détermination de la sélectivité que nous venons de présenter, et à l'utilisation des nouvelles structures à base de **Pt-HPM**, nous présentons dans le paragraphe suivant une étude systématique et approfondie de l'évolution de ce paramètre d'aire d'électrode poreuse relié à la réduction de O₂ en fonction du chargement en platine dans les électrodes. Comme nous allons le voir, nos études se sont focalisées sur l'évolution de la valeur spécifique de ce paramètre exprimée dans un premier temps en m^2 par gramme de catalyseur et ont révélé des tendances nouvelles qui n'avaient pas été mises en évidence auparavant.

II.II.3.2. L'aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de l'oxygène

En voltampérométrie cyclique, deux équations ont été établies dans le cas d'une électrode plane et d'un système irréversible tel que O₂/H₂O⁽⁹⁰⁾, qui décrivent, dans l'hypothèse d'une diffusion planaire, le potentiel de pic (E_p) et le courant de pic (i_p) en fonction de la vitesse de balayage (ν):

$$E_p - E^{o'} = - (RT / \alpha F) [0,78 + \ln (D_o^{1/2} / k_o) + \ln (\alpha F / RT)^{1/2}] - (RT / 2 \alpha F) \ln \nu \quad (\text{II-5})$$

$$i_p = -2,99 \times 10^5 n \alpha^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (\text{II-6})$$

Dans ces équations, **R** est la constante des gaz parfaits, **T** la température, **F** la constante de Faraday, **D_o** le coefficient de diffusion du réactif dissous dans l'électrolyte, **k_o** la constante de réaction intrinsèque de la réaction électrochimique, **C_o^{*}** la concentration en réactif, **E^{o'}** le potentiel standard apparent du couple redox considéré, ν la vitesse de balayage, α le coefficient de transfert de la réaction électrochimique, **n** le nombre total d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique, et **A** l'aire géométrique de l'électrode.

Dans le cas d'une électrode plane, **A** est proche de l'aire géométrique macroscopique de l'électrode. De tels résultats sont rapportés dans la littérature dans le cas de films minces constitués de nanoparticules de platine^{(97) (98)}. Pour une électrode poreuse, on s'attend à ce que l'aire mesurée soit supérieure à l'aire macroscopique de la couche active puisque celle-ci est poreuse. La mesure d'aire d'électrode telle qu'elle est rappelée ci-dessous est établie par mesure de la réduction de O₂ en utilisant la voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage : cette aire est donc ici appelée **AO₂**. La Figure II-39 montre un exemple d'une famille de voltampérogrammes de la réduction de O₂ enregistrée sur une électrode poreuse modèle à différentes vitesses de balayage.

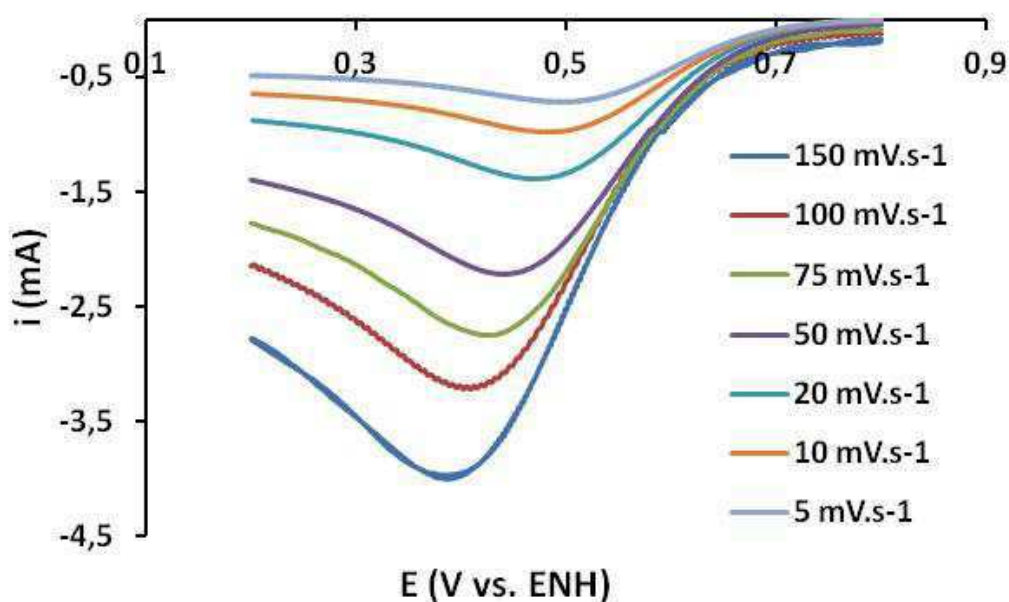


Figure II-39 : Famille de voltampérogrammes de la réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse de balayage pour une électrode **Pt-HPM/NTC-100 %**, 0,5 $\mu\text{gPt.cm}^{-2}$.

De ces voltampérogrammes, nous tirons d'une part le tracé du potentiel de pic (E_p) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage : la pente de la droite $E_p = f(-\ln v)$ d'après l'équation II-5 est de $RT/2\alpha F$, cette pente nous permet de calculer une valeur de α (Figure II-40).

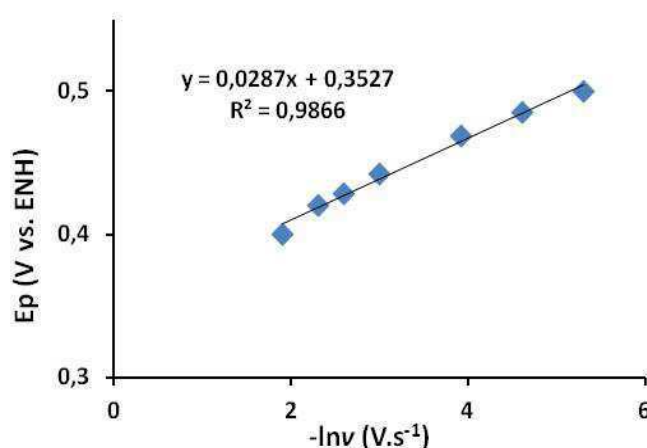


Figure II-40 : Tracé du potentiel (E_p) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($5 < v < 150 \text{ mV/s}$) pour une électrode **Pt-HPM/NTC-100 %**, 0,5 $\mu\text{gPt.cm}^{-2}$ permettant la détermination du coefficient de transfert α .

Nous exploitons ensuite la valeur du courant de pic enregistré pour chaque voltampérogramme, mais ce courant de pic est préalablement corrigé du courant enregistré au même potentiel de pic mais sous Argon (courant capacitif, noté i_c) comme le montre la Figure II-41.

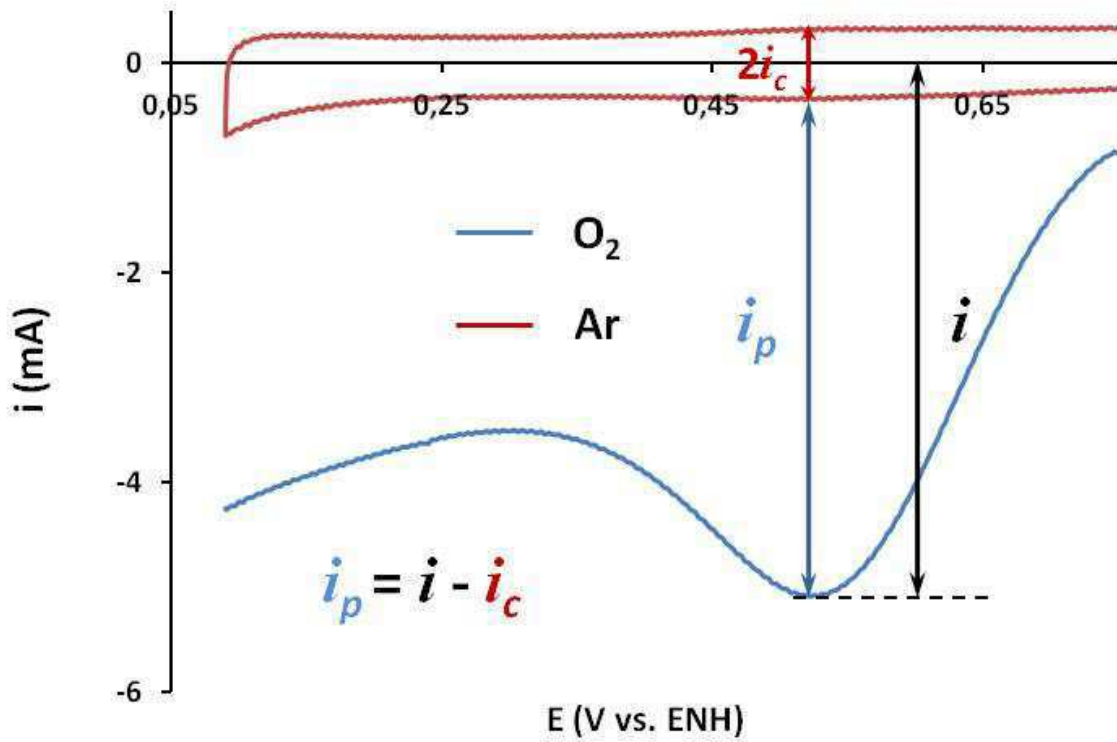


Figure II-41 : Exemple de la correction du courant de pic avec le courant capacitif pour l'électrode **Pt-HPM/NTC-100 %**, 0,5 $\mu\text{gPt.cm}^{-2}$, vitesse de balayage, 100 mV.s^{-1} .

Enfin, le tracé du courant de pic (i_p) corrigé en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage nous donne une droite $i_p = f(v^{1/2})$ (Figure II-42) dont la pente p d'après l'équation (II-6) vaut :

$$p = 2,99 \times 10^5 n \alpha^{1/2} A O_2 C_o^* D_o^{1/2} \quad (\text{II-7})$$

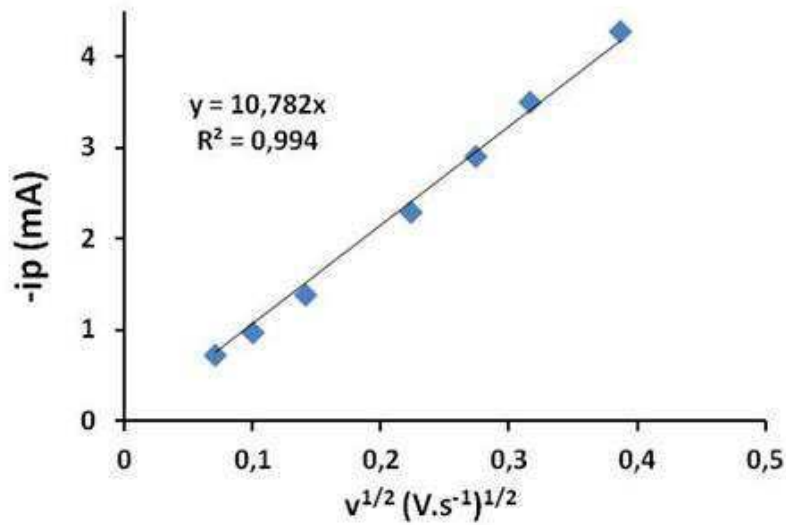


Figure II-42 : Tracé du courant (i_p) en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($5 < \nu < 150$ mV/s) pour une électrode **Pt-HPM/NTC-100 %**, $0,5 \mu gPt.cm^{-2}$.

La valeur de α étant déterminée comme indiqué ci-dessus (Figure II-40), la valeur de n étant déterminée par la méthode présentée précédemment (paragraphe II.II.2 page 70), les valeurs de C_o^* et de D_o étant connues⁽⁸⁹⁾, nous pouvons calculer une valeur de **AO₂** à partir de l'équation (II-8):

$$AO_2 = \frac{p}{2.99 \times 10^5 n \alpha^{1/2} C_o^* D_o^{1/2}} \quad (II-8)$$

$$C_o^* = 9,6 \times 10^{-7} \text{ mole.cm}^{-3}; D_o = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.s^{-1}$$

AO₂ est exprimé en cm² ou m². Un élément important ici est de rappeler que nous connaissons la quantité de platine dans toutes les électrodes modèles que nous élaborons. Il est donc particulièrement intéressant de calculer une valeur spécifique de **AO₂**, définie par l'équation (II-9), qui sera notée **S-AO₂** et qui est exprimée dans un premier temps en m².g⁻¹ de platine:

$$S-AO_2 = \frac{AO_2}{\text{masse totale de Pt dans l'électrode}} \quad (II-9)$$

Rappelons qu'à partir de deux types de **NP** greffées, **Pt-BPM** et **Pt-HPM**, nous avons préparé six dispersions **NP/NTC** :

Pt-BPM/NTC-50 %, **Pt-BPM/NTC-20 %**, **Pt-BPM/NTC-10 %**, **Pt-BPM/NTC-3 %**

Pt-HPM/NTC-100 %, **Pt-HPM/NTC-20 %**

Pour chaque type de dispersion **NP/NTC**, nous avons fait varier la quantité de composite déposée sur le feutre de carbone et nous avons obtenu ainsi des collections d'électrodes possédant un chargement décroissant en platine (Figure II-43). Sur chaque électrode une mesure de **n** est réalisée à l'aide de la méthode présentée précédemment. Il faut noter que de manière générale, le potentiel utilisé pour la mesure de chronoampérométrie correspond au potentiel de pic enregistré par voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹.

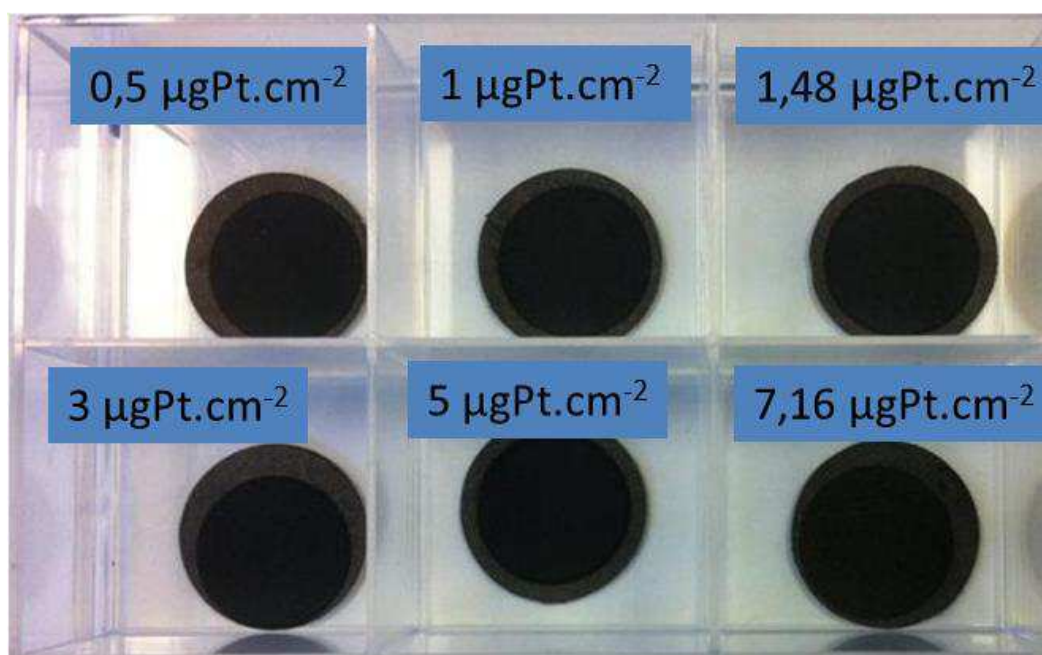


Figure II-43 : Photo d'une collection d'électrodes portant des chargement en platine croissants réalisés à partir d'une dispersion **Pt-HPM/NTC-100%**.

Nous allons déterminer systématiquement pour différentes collections d'électrodes issues des différentes dispersions **NP/NTC** l'évolution des paramètres **n** et **S-AO₂** en fonction de la densité surfacique de Pt. Nous avons donc voulu vérifier que ces paramètres étaient

bien reliés à la densité de catalyseur, qui est calculée à partir de l'aire macroscopique de la couche active. Dans ce but, deux électrodes ont été préparées à partir de la même dispersion. Grâce à l'utilisation d'un masque pour l'une d'entre elles, ces deux électrodes (Figure II-44) se différencient par une aire macroscopique de couche active différente, une quantité totale de catalyseur différente mais qui a été ajustée pour que les deux électrodes aient des densités surfaciques de platine ($\mu\text{gPt.cm}^{-2}$) très proches.

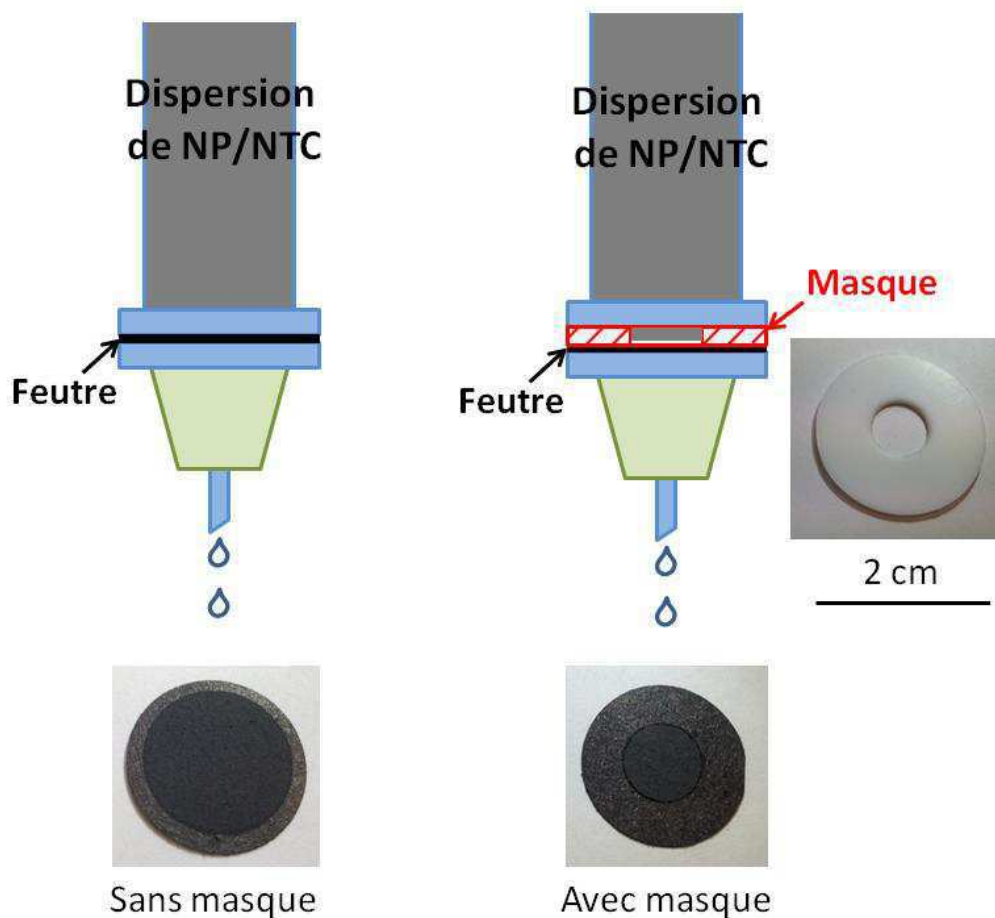


Figure II-44 : Schémas de filtration avec et sans masque (en haut) ; photos du masque et d'électrodes formées avec et sans masque (en bas).

Les mesures de n et S-AO_2 ont été effectuées sur ces deux électrodes et on constate que des valeurs identiques des paramètres n et S-AO_2 sont obtenues pour celles-ci (Figure II-45). Ce résultat valide à ce stade l'intérêt de tracer l'évolution de n et S-AO_2 en fonction

de la densité surfacique de platine ($\mu\text{gPt.cm}^{-2}$) pour une collection d'électrodes issues d'une même dispersion **NP/NTC**. Les résultats ainsi obtenus pour les six collections d'électrodes préparées à partir des six dispersions **NP-NTC** sont présentés dans le paragraphe suivant.



Pt-BPM/NTC-10%, 100 ml

Surface de dépôt : $2,54 \text{ cm}^{-2}$

Densité surfacique de Pt : $64,15 \mu\text{g.cm}^{-2}$

n : 3,93

$S\text{-AO}_2$: $8,19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \text{ Pt}$



Pt-BPM/NTC-10%, 30 ml

Surface de dépôt : $0,785 \text{ cm}^{-2}$

Densité surfacique de Pt : $65,74 \mu\text{g.cm}^{-2}$

n : 3,93

$S\text{-AO}_2$: $8,14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \text{ Pt}$

Figure II-45 : Comparaison des valeurs de n et $S\text{-AO}_2$ pour deux électrodes réalisées à partir d'une même dispersion **NP/NTC (Pt-BPM/NTC-10%)** possédant la même valeur de densité surfacique de platine mais une aire macroscopique de couche active et une quantité totale de catalyseur différentes.

II.II.3.3. Variations de $S\text{-AO}_2$ et de n en fonction du chargement en platine pour les différentes structures NP/NTC

Pour chaque type de dispersion, nous traçons la valeur de n et $S\text{-AO}_2$ en fonction de la densité surfacique de platine. Pour les structures formées à partir de **Pt-BPM** (Figure II-46), nous observons que quelle que soit l'association utilisée, **lorsque la densité surfacique** de platine augmente, la valeur de n **augmente** tandis que la valeur de $S\text{-AO}_2$ **diminue**. Nous reviendrons sur ce point mais nous pouvons déjà noter que les variations relevées pour n et $S\text{-AO}_2$ ne sont pas du tout de la même ampleur.

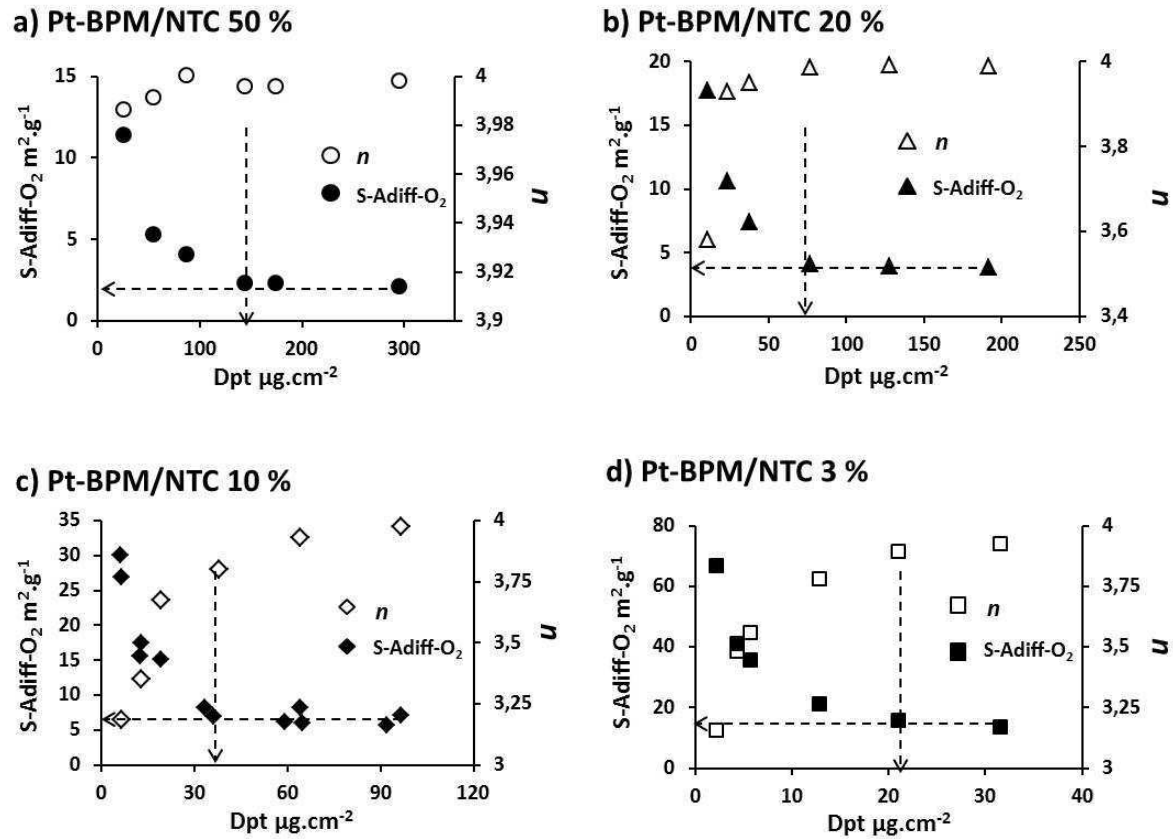


Figure II-46 : Valeurs de n et $S-AO_2$ en fonction de la densité surfacique de platine pour les électrodes **Pt-BPM/NTC** (a) **50%**, (b) **20%**, (c) **10%**, (d) **3%**. Les lignes horizontales en pointillés indiquent les valeurs de $S-AO_2$ -plateau et les lignes verticales indiquent la **densité surfacique de platine critique**, au-dessus de laquelle $S-AO_2 = S-AO_2$ -plateau.

On observe de plus pour chaque type de structure, qu'au-dessus d'une certaine valeur de densité de platine, qui est différente pour chaque type de dispersion, n devient très proche de 4 et $S-AO_2$ devient indépendante du chargement en platine. Pour chaque système cette valeur particulière du chargement en platine est ici notée **D_{Pt-critique}** et la valeur de $S-AO_2$ indépendante de la densité de platine, notée **S-AO₂-plateau**. Les valeurs de ces deux paramètres, qui sont différentes pour chacune des structures sont indiquées par les flèches horizontales et verticales en pointillés sur les tracés de la Figure II-46 : ils peuvent être considérés comme des paramètres caractéristiques de la structure considérée.

Une analyse plus approfondie de ces données révèle une remarquable cohérence entre les paramètres caractéristiques **S-AO₂-plateau** et **D_{Pt-critique}** obtenus pour les différents taux

de couverture. Ainsi pour **Pt-BPM**, les valeurs caractéristiques tirées des tracés expérimentaux présentés sur la Figure II-46 sont reportées dans le

Tableau II-7.

Pt-BPM/NTC				
Taux de couverture NP/NTC	50 %	20 %	10 %	3 %
S-AO₂-plateau/m².g⁻¹ (relevée sur la figure II-46)	≈ 2,1	≈ 4	≈ 7,5	≈ 14
D_{Pt}-critique/μg.cm⁻² (relevée sur la figure II-46)	≈ 140	≈ 72	≈ 37	≈ 21
D_{Pt}-critique/μg.cm⁻² (calculée par l'équation II-10)	-	73,5	39	21

Tableau II-7 : Valeurs de **S-AO₂-plateau** et **D_{Pt}-critique** pour différents taux de couverture de **Pt-BPM/NTC**; comparaison **D_{Pt}-critique** obtenues à partir des résultats expérimentaux de la Figure II-46 et calculé par l'équation (II-10).

Il existe en fait une forte corrélation entre les paramètres caractéristiques obtenus pour les structures formées à partir de **Pt-BPM** à différents taux de couverture. Ainsi si nous prenons les valeurs caractéristiques du système **Pt-BPM/NTC-50 %** (**S-AO₂-plateau-50%** et **D_{Pt}-critique-50%**) et l'une des valeurs caractéristiques des trois autres systèmes (**S-AO₂-plateau-x%** ; avec **x% = 20%, 10%, 3%**) et que nous les mettons dans l'équation (II-10), celle-ci donne le second paramètre caractéristiques des trois autres systèmes (**D_{Pt}-critique-x%** ; avec **x% = 20%, 10%, 3%**).

$$D_{Pt}\text{-critique } x\% = \frac{S\text{-AO}_2\text{-plateau-50\%} \times D_{Pt}\text{-critique-50\%}}{S\text{-AO}_2\text{-plateau } x\%} \quad (\text{II-10})$$

La comparaison des valeurs données par l'équation (II-10) et celles indiquées par les données caractéristiques tirées des courbes expérimentales sont reportées dans le

Tableau II-7 ; elles sont très proches.

Pour les structures formées à partir de **Pt-HPM** (Figure II-47), nous observons exactement la même évolution de n et **S-AO₂** en fonction de la densité surfacique de platine que celle obtenue pour les systèmes **Pt-BPM** ; et nous pouvons aussi tirer des paramètres caractéristiques (**D_{Pt-critique}** et **S-AO₂-plateau**).

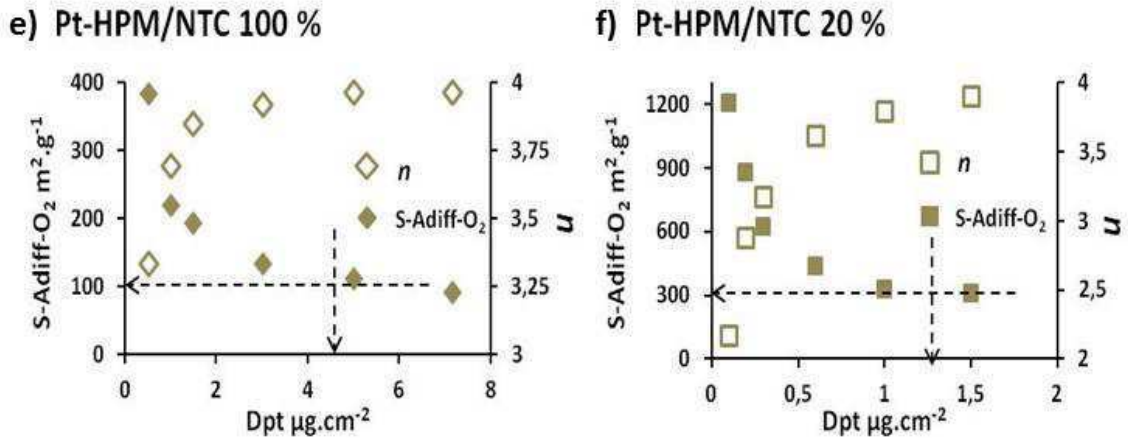


Figure II-47 : Valeurs de n et **S-AO₂** en fonction de la densité surfacique de platine pour les électrodes **Pt-HPM/NTC** (e) **100 %**, (f) **20 %**. Les lignes horizontales en pointillés indiquent les valeurs de **S-AO₂-plateau** et les lignes verticales indiquent la **densité surfacique de platine critique**, au-dessus de laquelle **S-AO₂ = S-AO₂-plateau**.

Lorsque l'on prend les données enregistrées pour les structures formées à partir des nanoparticules de type **Pt-HPM** aux deux taux de couverture utilisés (**100%** et **20%**) on observe également cette remarquable cohérence entre les valeurs caractéristiques des deux structures formées à partir des mêmes particules (**Pt-HPM**) et qui se différencient par des taux de couverture différents (Tableau II-8).

La cohérence des données reportées dans le

Tableau II-7 et le Tableau II-8 peut aussi être montrée en indiquant que le produit de la **densité critique de platine** par la valeur plateau de **S-AO₂** (**D_{Pt-critique-x%} × S-AO₂-plateau-x%**) est une constante, et que cette valeur est différente pour les particules **Pt-BPM** et **Pt-HPM**. Si on exprime la densité surfacique de platine en gramme de Pt par m² de couche active (gPt.m⁻²), les valeurs moyennes trouvées pour les particules **Pt-BPM** et **Pt-HPM** sont respectivement de 2,88 et 4,36 m² de **AO₂** par m² de couche active.

Pt-HPM/NTC		
Taux de couverture NP/NTC	100 %	20 %
S-AO₂-plateau/m².g⁻¹ (relevée sur la figure II-47)	≈ 100	≈ 310
D_{Pt}-critique/μg.cm⁻² (relevée sur la figure II-47)	≈ 1,3	≈ 4,6
D_{Pt}-critique/μg.cm⁻² (calculée par l'équation II-10)	1,5	-

Tableau II-8 : Valeurs de **S-AO₂-plateau** et **D_{Pt}-critique** pour des électrodes poreuses à base de **Pt-HPM** à différents taux de couverture (100 % et 20 %). Comparaison des **D_{Pt}-critique** obtenues à partir des résultats expérimentaux de la Figure II-47 et par l'équation (II-10).

Ainsi à ce stade pour chaque structure **NP/NTC** on détermine une valeur plateau caractéristique nommée **S-AO₂-plateau**, indépendante du chargement en platine. Par la suite cette valeur caractéristique sera indifféremment nommée **S-AO₂** ou **SAO₂-plateau**. Enfin, il faut noter que les évolutions observées pour le paramètre **S-AO₂** en fonction du chargement en platine (Figure II-46 et Figure II-47) ne montrent pas de corrélation avec celles observées pour la valeur du coefficient de transfert α (Figure II-48).

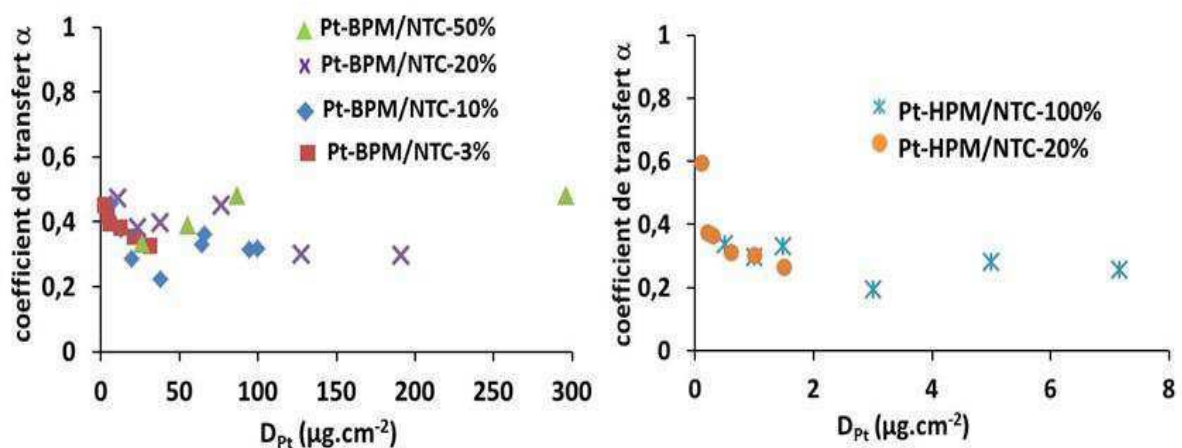


Figure II-48 : Evolution de la valeur du coefficient de transfert α en fonction de D_{Pt} pour les différentes collections d'électrodes **NP/NTC**.

II.II.4. Discussion des tendances observées pour n et S-AO₂ en fonction du chargement en platine

II.II.4.1. Sélectivité (n)

La réaction de réduction de l'oxygène est très largement décrite dans la littérature selon le schéma présenté ci-dessous.

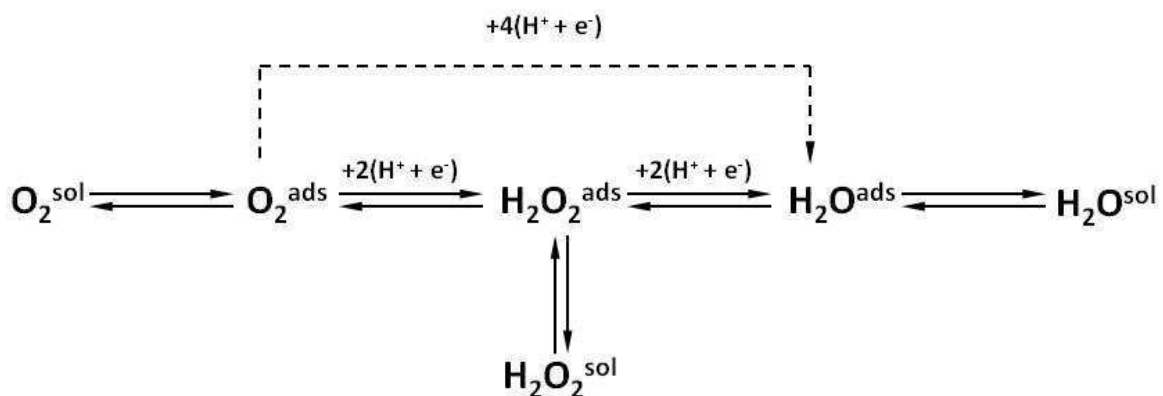


Figure II-49 : Voies de la réduction de l'oxygène proposées par Wroblowa⁽⁹⁹⁾.

Bien que les publications sur la réduction de l'oxygène soient nombreuses, le mécanisme de la réduction de l'oxygène n'est pas clairement établi. Le rôle de l'eau oxygénée dans le mécanisme reste toujours très étudié, en particulier au travers de la mesure de n . Il faut cependant noter que dans les cas où nous ne détectons pas d'eau oxygénée, cela ne signifie pas que ce n'est pas un intermédiaire réactionnel. Comme nous l'avons déjà mentionné, il existe assez peu de publications dans lesquelles l'impact de la densité de catalyseur sur la sélectivité mesurée est systématiquement étudié. Dans ce paragraphe nous discutons des tendances observées globalement pour les variations de n en fonction du chargement en platine.

Dans toutes les structures que nous avons étudiées, nous observons une variation de la sélectivité en fonction de la quantité de catalyseur déposée (Figure II-46 et Figure II-47). Lorsque nous augmentons le volume de filtration pour un type de dispersion **NP/NTC** donné,

nous augmentons la densité surfacique de platine et également l'épaisseur des couches actives de nos électrodes.

La Figure II-50 montre une vue schématique de deux électrodes préparées à partir d'une même dispersion de **NP/NTC**. Le volume de filtration de l'électrode b) est plus important que celui de l'électrode a) ; par conséquent, l'épaisseur de l'électrode b) est plus grande que celle de l'électrode a).

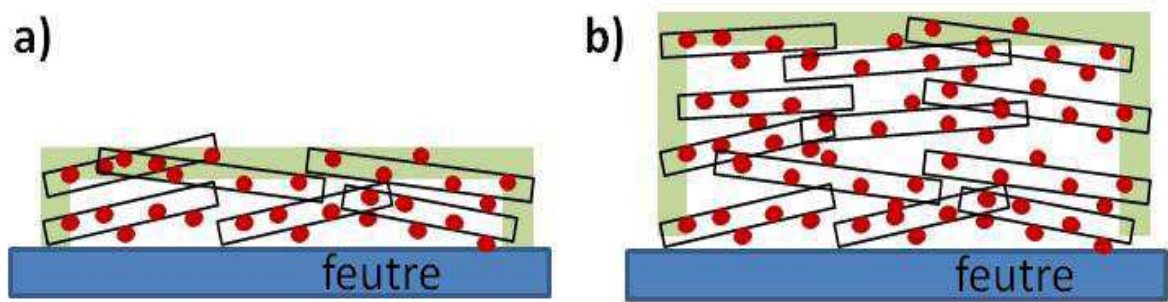


Figure II-50 : Schéma de la coupe transverse de deux électrodes (différents volumes de filtration) préparées à partir de la même association de **NP/NTC**. Les rectangles représentent les nanotubes de carbone, les points rouges symbolisent les nanoparticules de platine et la zone verte représente la couche d'échappement de H_2O_2 .

Si de l'eau oxygénée est produite lors de la réduction de l'oxygène, elle apparaît *a priori* dans toute l'épaisseur de la structure, quelle que soit l'épaisseur de couche active. L'eau oxygénée produite dans la profondeur de la couche active peut rencontrer à nouveau un site actif pour être réduite en eau ; en revanche, l'eau oxygénée produite en surface à une forte probabilité de diffuser dans le volume de l'électrolyte. Nous définissons la partie externe de la couche active comme la « couche d'échappement » de H_2O_2 (Figure II-50). Plus l'épaisseur de couche active est importante plus le rapport d'épaisseur entre la couche d'échappement de H_2O_2 et la couche active sera petit. Par conséquent, le pourcentage de H_2O_2 ($H_2O_2\%$) mesuré diminue et la valeur de n augmente lorsque le volume filtré augmente, comme nous l'observons expérimentalement.

Nos résultats montrent également un effet du taux de couverture sur la mesure de sélectivité. Puisque nous utilisons toujours le même type de nanotubes de carbone, et que la concentration de la dispersion en **NTC** est identique pour toutes les associations **NP/NTC**, nous pouvons considérer que pour un volume de filtration donné, l'épaisseur d'électrode est très proche quel que soit le taux de couverture des **NTC** dans l'association. Quand nous traçons la valeur de n en fonction du volume de filtration pour différents taux de couverture **NP/NTC** (Figure II-51), nous observons que pour un volume de filtration donné (donc une épaisseur donnée), n augmente quand le taux de couverture **NP/NTC** augmente.

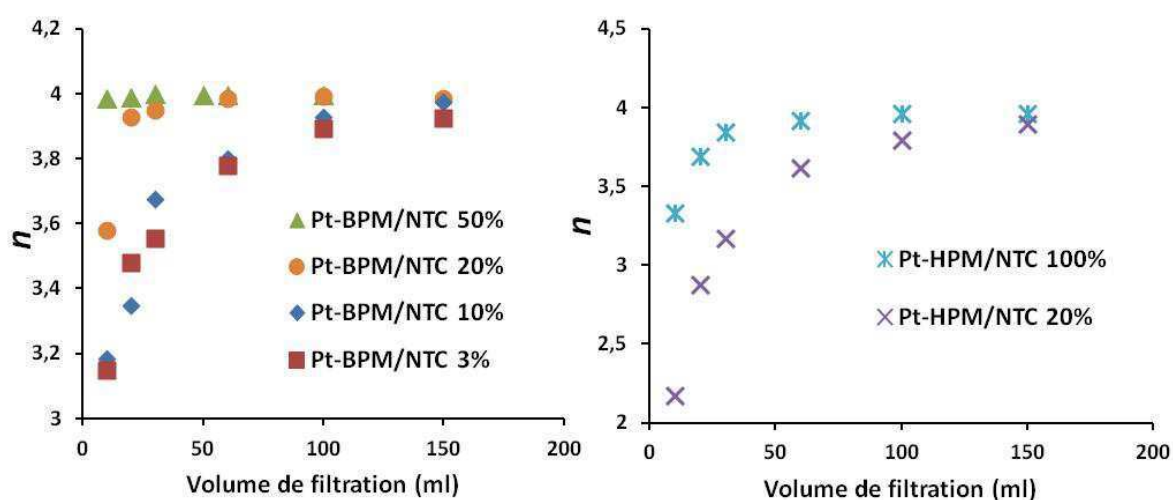


Figure II-51 : valeur de n en fonction du volume de filtration pour différents taux de couverture de **Pt-BPM/NTC** (gauche) ; **Pt-HPM/NTC** (droite)

Pour un volume de filtration donné, quand le taux de couverture **NP/NTC** augmente, la **densité volumique** de platine dans la couche active devient plus importante et ainsi la probabilité pour H_2O_2 de rencontrer des sites de réduction avant de diffuser dans l'électrolyte à l'extérieur de la couche active devient plus forte (Figure II-52). Nous pouvons considérer que lorsque la densité de **NP** augmente à la surface des nanotubes, l'épaisseur de la « couche d'échappement » de H_2O_2 diminue et globalement la probabilité pour H_2O_2 de diffuser dans le volume de l'électrolyte diminue. En conséquence, nous mesurerons moins de H_2O_2 dans l'électrolyte et la valeur de n augmente.

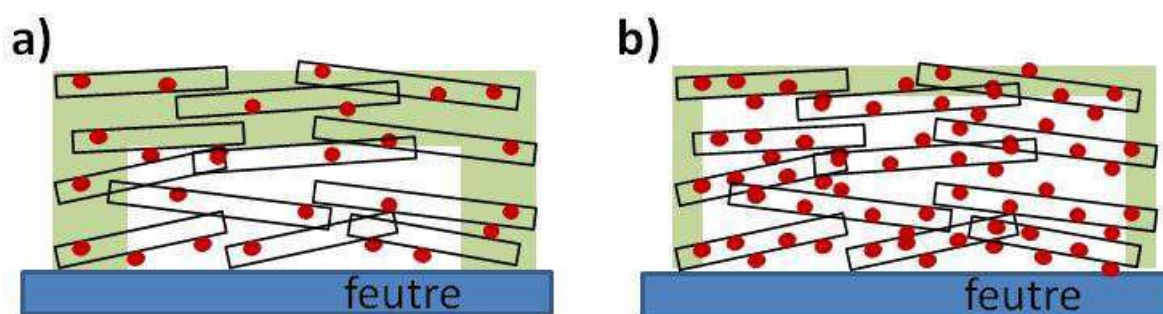


Figure II-52 : Schéma de la coupe transverse de deux électrodes (même volume de filtration) préparées à partir de différentes associations de **NP/NTC**.

Il faut enfin noter que, même si pour les électrodes qui ont simultanément un taux de couverture **NP/NTC** et une épaisseur élevés, n est très proche de 4 (la valeur de n la plus élevée : **Pt-BPM/NTC 50 %**, 100 mL ; $n = 3,998$), nous n'avons jamais mesuré n égal à 4 rigoureusement, c'est-à-dire que nous détectons toujours de l'eau oxygénée. Ce résultat suggère donc que sur nos électrodes poreuses à base de nanoparticules de platine greffées d'une composante organique, la réduction de l'oxygène implique la formation d'eau oxygénée.

II.II.4.2. L'aire de diffusion de l'oxygène spécifique : $S\text{-AO}_2$

Comme nous l'avons déjà mentionné, la difficulté de mesure de la surface électroactive de platine (**Pt-SEA**) est une des raisons qui nous a motivés à mesurer une aire d'électrode spécifique directement reliée à la réduction de l'oxygène. Nous avons également précisé auparavant qu'en utilisant une électrode très fortement chargée en nanoparticules de type **Pt-BPM**, nous pouvons estimer une valeur de **Pt-SEA** qui est de l'ordre de $1,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Pt. Cette valeur peut être *a priori* considérée comme étant la même pour les nanoparticules de **Pt-HPM** puisque ces nanoparticules sont obtenues à partir de la même particule mère que les nanoparticules de type **Pt-BPM**.

Sur les Figure II-46 et Figure II-47, nous observons que $S\text{-AO}_2$ diminue lorsque la densité surfacique de platine augmente; au-dessus de la densité surfacique de platine critique

(notée **Dpt-critique**), **S-AO₂** devient constante (cette valeur constante est notée **S-AO₂-plateau**). Pour le même type de platine (**Pt-BPM** ou **Pt-HPM**), **S-AO₂-plateau** augmente quand le taux de couverture **NP/NTC** diminue (

Tableau II-7 et Tableau II-8, pages 95 et 97).

Quand nous comparons **S-AO₂-plateau** et la valeur de l'aire électroactive spécifique (**Pt-SEA**) (Tableau II-9), nous observons que pour **Pt-BPM/NTC-50 %**, les deux paramètres sont du même ordre de grandeur. Pour tous les autres systèmes, le rapport de **S-AO₂-plateau/Pt-SEA** augmente régulièrement quand la densité surfacique du **cœur de platine** à la surface des nanotubes de carbone diminue. Le rapport le plus élevé est obtenu pour le système **Pt-HPM/NTC-20%** pour lequel la densité surfacique des **cœurs de platine** à la surface des nanotubes est très faible (Figure II-10 page 55).

Association	S-AO ₂ -plateau (m ² .gPt ⁻¹)	S-AO ₂ -plateau/Pt-SEA
Pt-BPM/NTC-50 %	2,1	1,6
Pt-BPM/NTC-20 %	4	3,1
Pt-BPM/NTC-10 %	7,5	5,8
Pt-BPM/NTC-3 %	14	11
Pt-HPM/NTC-100 %	100	77
Pt-HPM/NTC-20 %	310	238

Tableau II-9 : Rapport de **S-AO₂-plateau** / **Pt-SEA** pour différentes associations de **NP/NTC**.

L'évolution de **S-AO₂** pourrait s'interpréter en considérant l'évolution de la couche de diffusion au cours du temps, selon les différents schémas proposés par Davies et Compton ⁽¹⁰⁰⁾ dans le cas de réseaux de microélectrodes. En effet, pour les différentes

dispersions que nous avons préparées, nous pouvons considérer les cœurs de platine comme des microélectrodes formant à la surface des nanotubes des réseaux de caractéristiques variables. Davies et Compton ont ainsi classifié quatre modes de diffusion qui peuvent s'établir et dont le poids relatif varie selon les caractéristiques du réseau de microélectrodes considéré. Celles-ci sont décrites par les trois paramètres suivants :

- Le rayon (r) d'une seule microélectrode dans les réseaux
- L'épaisseur de zone de diffusion (δ) au voisinage de chaque microélectrode
- La distance (d) entre deux microélectrodes

Dans nos systèmes, où l'on considère un cœur de nanoparticule de platine comme une nanoélectrode, r représente donc le rayon des nanoparticules de platine. δ représente l'épaisseur de zone de diffusion au voisinage des cœurs de platine, et $D_{NP-NP-cœur}$ la distance cœur à cœur entre deux **NP**. Les schémas des différents types de diffusion utilisant la description proposée par Davies et Compton pour les **NP** à la surface de **NTC** sont présentés sur la Figure II-53 et peuvent être décrits de la manière suivante :

- Quand $\delta < r$ et $\delta < D_{NP-NP-cœur}$, une diffusion planaire se produit à la surface de chaque nanoparticule de platine
- Quand $\delta > r$ et $\delta < D_{NP-NP-cœur}$, la diffusion sphérique se produit à la surface de chaque nanoparticule de platine (sans superposition de la zone de diffusion entre deux cœurs de platine voisins). Dans ce cas, on obtient le courant spécifique (courant/nanoélectrode) le plus élevé.
- Quand $\delta > r$ et $\delta > D_{NP-NP-cœur}$, les zones de diffusion de nanoparticules voisines se superposent, le courant diminue par rapport à une diffusion de type ii.
- Quand $\delta > r$ et $\delta \gg D_{NP-NP-cœur}$, la fusion des zones de diffusion entre les nanoparticules de platine se produit, conduisant à des conditions de diffusion planaire.

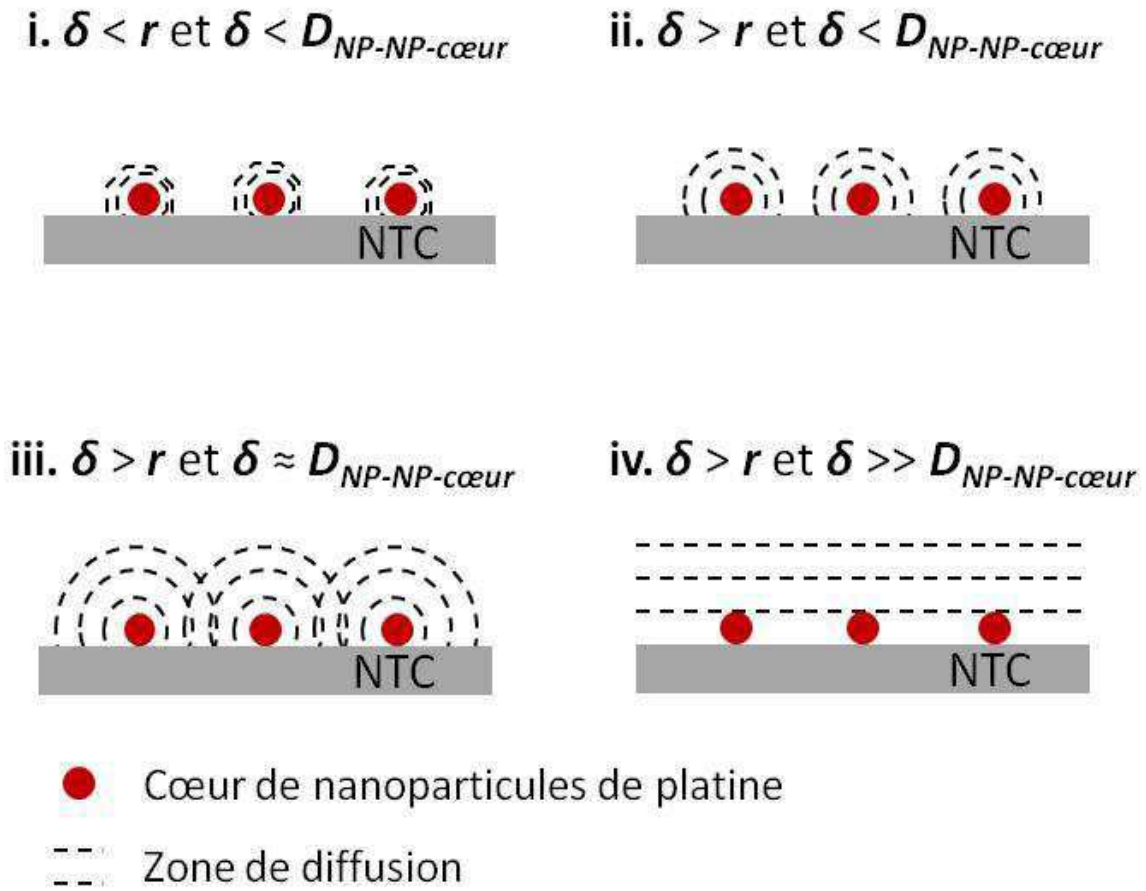


Figure II-53 : Schémas de différents types de diffusion pour les nanoparticules de platine à la surface de nanotubes de carbone : i. diffusion planaire, ii. diffusion sphérique, iii. superposition de zones de diffusion sphérique, iv. diffusion planaire sur les réseaux de microélectrode en raison de fusion des zones de diffusion.

Pour une microélectrode isolée de rayon r assimilée à un disque, l'évolution du courant en fonction du temps suite à un saut de potentiel peut être exprimée en utilisant le paramètre sans dimension τ (équation II-11) représentant le temps introduit par Aoki et Osteryoung⁽¹⁰¹⁾:

$$\tau = 4 D_o t / \pi r^2 \quad (\text{II-11})$$

D_o : coefficient de diffusion de l'espèce redox considérée

L'expression de $f(\tau)$ fournie par l'équation de Shoup et Szabo ^{(90) (102)} pour toutes les gammes de τ (équation II-12), permet d'exprimer l'évolution du courant en fonction du temps (équation II-13) ⁽⁹⁰⁾.

$$f(\tau) = 0,7854 + 0,8862 \times \tau^{-1/2} + 0,214 \times e^{(-0,7823 \times \tau^{-1/2})} \quad (\text{II-12})$$

$$i = 4 n F D_o C_o^* r f(\tau) \quad (\text{II-13})$$

C_o^* : concentration de l'espèce redox considérée

Quand τ devient suffisamment grand, une diffusion radiale se produit à la surface de la nanoparticule **isolée** et on obtient alors un courant stationnaire exprimé par l'équation ci-dessous ⁽⁹⁰⁾ :

$$i_s = 4 n F D_o C_o^* r \quad (\text{II-14})$$

Le rayon moyen des nanoparticules de platine (ici assimilées à des disques) est de 1 nm. Une indication du temps caractéristique de nos expériences de voltampérométrie cyclique est donnée par la relation suivante ⁽⁹⁰⁾ :

$$t = RT / F\nu \quad (\text{II-15})$$

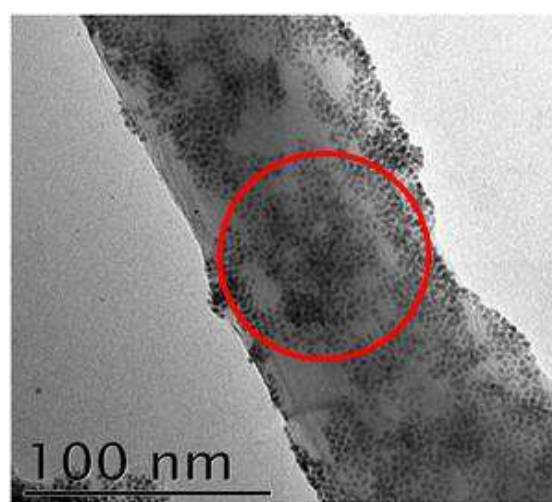
ν : vitesse de balayage utilisée

Dans nos expériences, la fenêtre de temps la plus courte, qui est obtenue à la vitesse de balayage la plus élevée (150 mV.s⁻¹) est de 0,17 s. La valeur de τ correspondante est de $\tau = 1,29 \times 10^9$. Pour cette valeur, le rapport i/i_s est proche de 1. Ces calculs montrent que le courant stationnaire est *a priori* très rapidement atteint pour une microélectrode de taille aussi réduite que celle des cœurs des nanoparticules que nous utilisons.

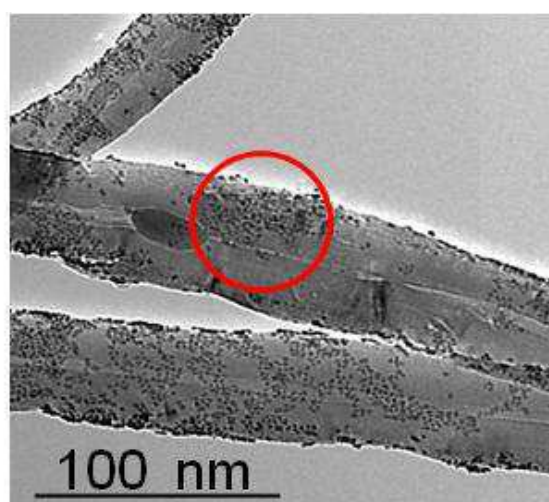
Il faut noter que pour toutes nos structures d'électrodes, nous obtenons toujours un pic de courant dans les voltampérogrammes. Il est donc vraisemblable qu'à chaque fois les différents régimes de diffusion sont atteints successivement au cours du balayage en potentiel, ce qui conduit à la situation finale dans laquelle les champs de diffusion des nanoparticules ont largement fusionné. Finalement, ce qui, d'une structure d'électrode poreuse à l'autre, va changer, est le temps pendant lequel les champs de diffusion vont

rester individualisés. Ce temps va dépendre de la répartition des cœurs de platine à la surface des nanotubes de carbone que nous pouvons maintenant commenter pour les différentes structures étudiées.

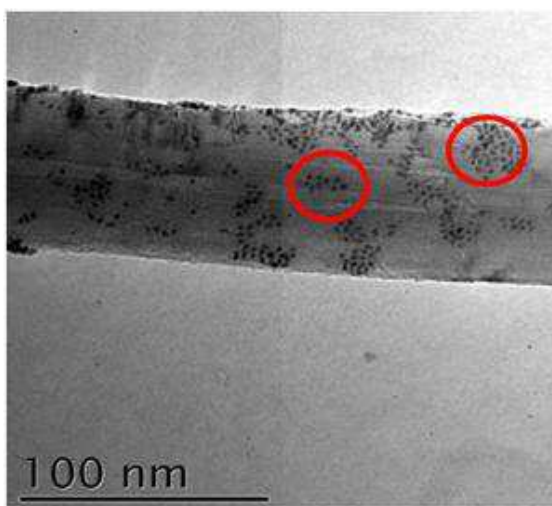
Pour les structures à base de **Pt-BPM**, les **NP** forment des domaines (ou des paquets) essentiellement bidimensionnels à la surface des **NTC** même si le taux de couverture **NP/NTC** est faible (Figure II-54, cercles rouges).



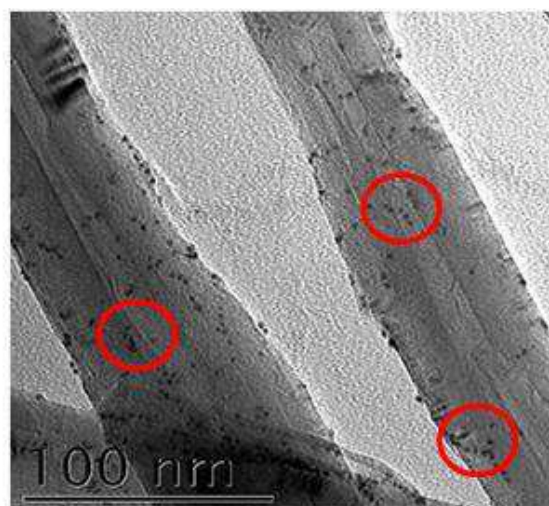
Pt-BPM/NTC 50%



Pt-BPM/NTC 20%



Pt-BPM/NTC 10%



Pt-BPM/NTC 3%

Figure II-54 : Images MET de différentes associations de **NP/NTC** préparées à partir de **Pt-BPM**.

Ce phénomène est probablement dû au fait que pour les **Pt-BPM**, l'interaction des **NP** avec la surface des nanotubes n'est pas suffisante pour empêcher la migration des **NP**. Suite à celle-ci, les **NP** peuvent se retrouver au contact les unes des autres dans une situation énergétiquement plus favorable, ce qui conduit à la formation de paquets bidimensionnels de **Pt-BPM**. Pour **Pt-BPM/NTC-50%**, la taille des domaines est tellement grande que nous ne voyons pas réellement de domaines isolés. On peut donc considérer que dans ce système la distance moyenne entre les nanoparticules est faible (2 à 4 nm), typiquement de l'ordre de celle qui est observée dans un domaine de nanoparticules. Quand le taux de couverture **NP/NTC** diminue, nous observons que la taille des domaines de **NP** décroît, et que les domaines de **NP** sont de plus en plus isolés. Dans le cas du taux de couverture le plus bas (**Pt-BPM/NTC-3%**), on parvient à trouver quelques nanoparticules totalement isolées. On voit donc que la diminution du taux de couverture entraîne une augmentation de la distance moyenne entre les cœurs des **NP** à la surface des **NTC**.

Pour les structures à base de **Pt-HPM**, l'effet de la séparation des cœurs des **NP** est encore plus marqué (Figure II-55).

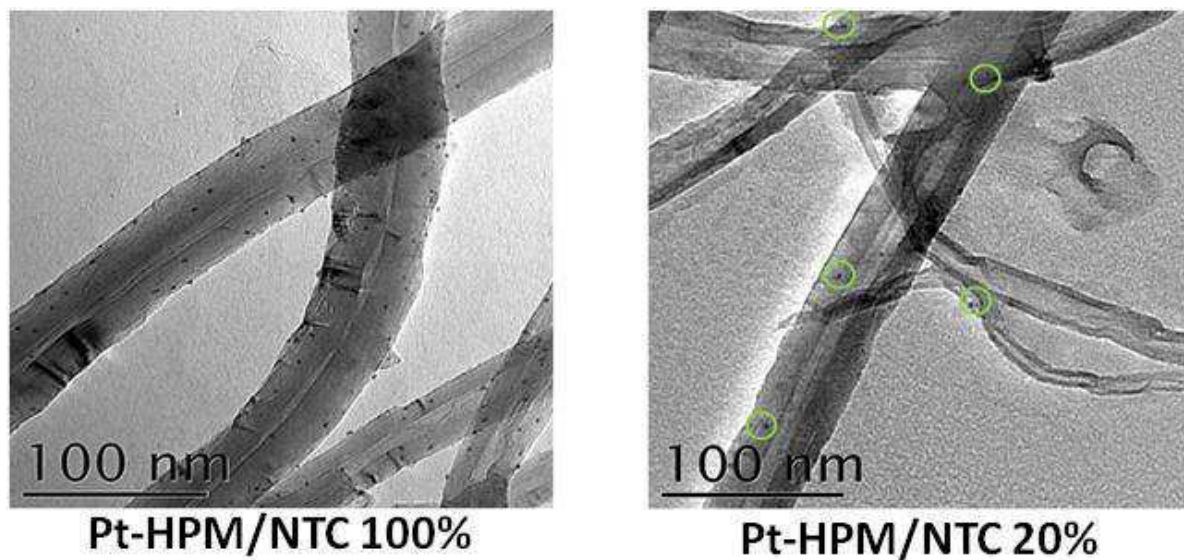


Figure II-55 : Images MET de différentes associations de **NP/NTC** préparées à partir de **Pt-HPM**.

A 100% de taux de couverture, les cœurs sont tenus éloignés les uns des autres en raison de l'importance de la composante organique des nanoparticules ; la distance moyenne entre les **NP** est de 10 à 50 nm. Dans le cas où le taux de couverture est de 20 %, cette distance est de l'ordre de 100 nm. Dans ce dernier cas, il est vraisemblable que les couronnes organiques des nanoparticules de type **Pt-HPM**, du fait d'une forte interaction avec la surface de **NTC**, ne permet pas la migration des **NP** à la surface des **NTC**.

Lorsque le courant de pic est uniquement déterminé par la diffusion planaire autour des **NP**, l'aire d'électrode correspond à la somme des aires de chacune des microélectrodes. Un tel résultat est illustré dans la littérature ⁽¹⁰³⁾ pour une électrode poreuse basée sur la combinaison de particules de carbone et de nanoparticules d'or. Les nanoparticules d'or sont utilisées pour réduire les ions arsenic, le carbone étant inactif vis-à-vis de cette réaction. L'aire d'électrode est estimée par la mesure de l'aire électroactive d'or ⁽¹⁰⁴⁾ et cette aire est ensuite utilisée pour calculer le courant de pic de réduction des ions Arsenic à partir de l'équation (II-6). Le courant trouvé est conforme à celui qui est expérimentalement mesuré et les auteurs concluent ainsi que l'électrode poreuse se comporte globalement comme une macroélectrode subissant une diffusion planaire. Cette même conclusion peut être tirée dans le cas de la structure **Pt-BPM** au taux de couverture de 50%, puisque l'on constate que l'aire spécifique **S-AO₂-plateau** et l'aire électroactive de platine spécifique (**Pt-SEA**) sont très proches. Pour toutes les autres structures, **S-AO₂-plateau** s'éloigne de l'aire électroactive spécifique de platine (**Pt-SEA**) et ceci d'autant plus que la distance entre les cœurs de **NP** à la surface des nanotubes augmente. Ce résultat est interprété par un poids croissant du mode de diffusion de type ii sur le niveau de courant de pic enregistré : plus les cœurs de **NP** sont éloignés les uns des autres, plus le temps pendant lequel les champs de diffusion restent individualisés est important. C'est de cette manière que nous proposons d'expliquer l'augmentation importante du paramètre **S-AO₂-plateau** et l'écart croissant observé avec l'aire électroactive spécifique de platine (**Pt-SEA**). Cette interprétation est en accord avec des résultats de simulation obtenus par Menshykau *et al.* ⁽¹⁰⁵⁾ qui utilisent aussi le paramètre τ . Ils montrent que, sur des réseaux de micro/nanoélectrodes, pour un temps donné (τ), plus la distance entre les micro/nanoélectrodes est grande, plus l'écart de courant entre le réseau de micro/nanoélectrodes et la macroélectrode (surface équivalente)

augmente. Cet écart peut atteindre plusieurs ordres de grandeur même si un état stationnaire (diffusion sphérique pure) est atteint.

Revenons maintenant sur les tendances observées pour le paramètre spécifique **S-AO₂** en fonction du chargement en platine et sur la corrélation qui existe entre cette valeur plateau et la densité de platine critique (

Tableau II-7 et Tableau II-8 pages 97 et 99) pour une même particule à différents taux de couverture. Comme nous l'avons mentionné, cette corrélation revient à constater que le produit de **S-AO₂-plateau** par **D_{Pt}-critique** (**D_{Pt}-critique** × **S-AO₂-plateau**) est une constante. Nous pouvons de plus souligner qu'en dessous du seuil **D_{Pt}-critique**, **S-AO₂** augmente, mais que cette augmentation ne peut pas s'expliquer seulement par la diminution de la valeur de **n** (si **n** diminue la valeur calculée de **S-AO₂** augmente). La valeur constante observée pour **S-AO₂** semble en fait reliée à l'évolution de l'épaisseur de la couche active. En effet, les mesures que nous avons effectuées (II.1.6 page 63) montrent qu'il est nécessaire d'atteindre une certaine quantité de matière déposée (correspondant au **D_{Pt}-critique**) pour que l'épaisseur de la couche active soit clairement définie. En dessous du chargement en platine critique, d'une part la couche possède une épaisseur inhomogène et d'autre part elle présente une mauvaise planéité : cet effet est dû à la « rugosité » du feutre. Au-dessus du chargement critique en platine, la couche est plus plane et plus homogène en épaisseur. Il est intéressant à ce stade de considérer, non plus la densité surfacique de platine, mais la densité volumique de platine, dans la couche active. Pour une couche d'épaisseur inhomogène et de mauvaise planéité (Figure II-56), la densité volumique moyenne « effective » de platine est en fait plus faible que celle que l'on obtient pour une couche épaisse. Dans ce dernier cas, la rugosité du feutre n'a plus véritablement d'influence sur la densité volumique de platine dans la couche active car les variations d'épaisseur de la couche sont faibles par rapport à l'épaisseur moyenne de la couche.

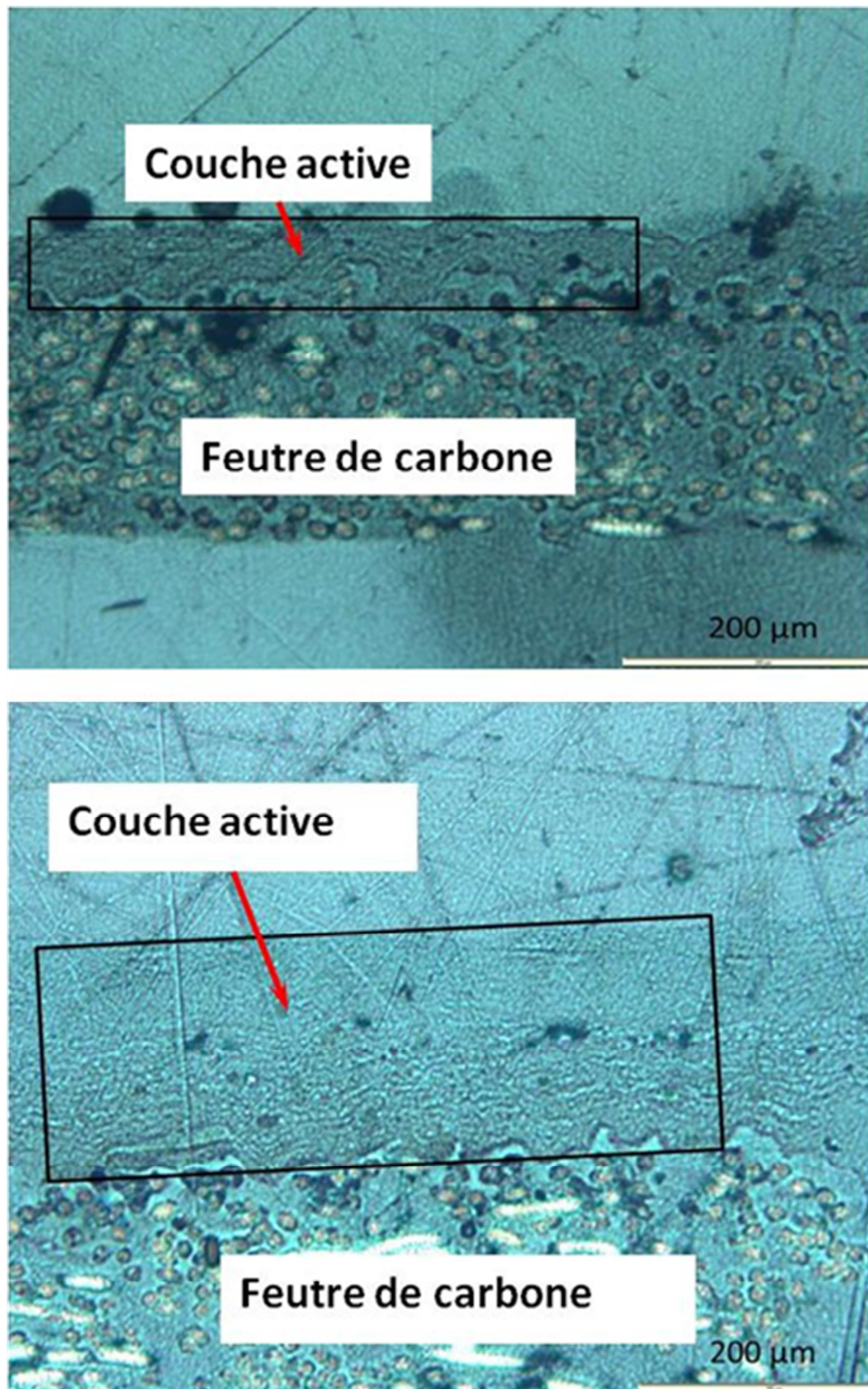


Figure II-56 : Images de microscopie optique en coupe montrant l'inhomogénéité d'une couche insuffisamment épaisse conduisant à une densité volumique de platine mal définie (en haut) et l'homogénéité d'une couche plus épaisse pour laquelle la densité volumique de platine est bien définie (en bas).

Ceci apparaît clairement sur la Figure II-57 qui rapporte des mesures d'épaisseur en de nombreux points de la couche active sur deux électrodes dans la zone de chargement où $S-AO_2$ est constant et dans la zone où $S-AO_2$ augmente (en dessous de D_{Pt} critique).

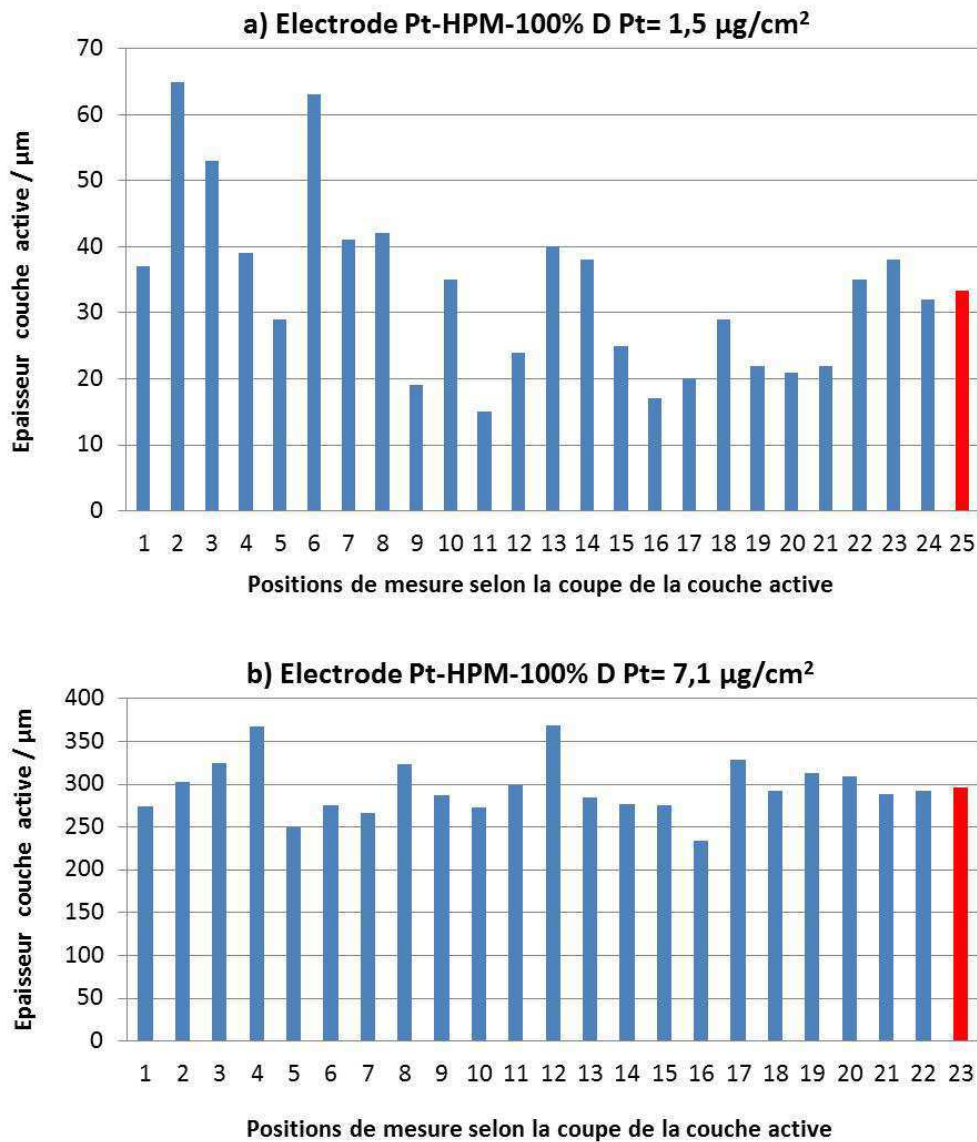


Figure II-57 : Mesures d'épaisseur en de nombreux points de la couche active pour deux électrodes pour lesquelles le chargement se situe a) au-dessous de D_{Pt} critique (zone où $S-AO_2$ n'est pas constante) et b) au dessus de D_{Pt} critique (zone où $S-AO_2$ est constante). La dernière barre à droite indique la valeur moyenne.

La raison pour laquelle on obtient une valeur de **S-AO₂** constante semble donc liée au fait que la densité volumique de platine est bien définie et constante. Pour des chargements en platine inférieurs à la densité critique de platine, l'augmentation de **S-AO₂** serait donc due à une densité volumique de platine « effective » de la couche plus faible que celle correspondant à une couche épaisse. Cette interprétation est en accord avec les tendances qui sont observées pour les différentes structures d'électrodes poreuses dans la région où **S-AO₂** est constante. En effet, à partir des mesures d'épaisseur que nous avons réalisées pour chaque structure d'électrode nous pouvons calculer la densité volumique de platine exprimée en µgPt par cm³ en particulier au-dessus de la densité **D_{Pt-critique}** (donc dans la zone de chargement où **S-AO₂** est constant).

Dispersion NP/NC	S-AO ₂ plateau (m ² /g)	Densité volumique de platine dans la couche au-dessus de D _{Pt} critique (µgPt.cm ⁻³)	AO ₂ par cm ³ de couche active (cm ² .cm ⁻³)	AO ₂ /cm ³ /g Pt (cm ² .cm ⁻³ .g ⁻¹ Pt)
Pt-BPM/NTC-50%	2	8158	167	2,56 x 10 ⁵
Pt-BPM/NTC-10%	7	2004	146	6,13 x 10 ⁵
Pt-BPM/NTC-3%	14,5	892	119	1,54 x 10 ⁶
Pt-HPM/NTC-100%	100	214	183	1,22 x 10 ⁷
Pt-HPM/NTC-20%	310	55	198	5,26 x 10 ⁷

Tableau II-10 : Densité volumique de platine dans les couches actives et valeurs caractéristiques exprimée en cm² d'électrode par cm³ de couche active, et cm² d'électrode par cm³ de couche active par g de platine.

Le calcul consiste simplement à multiplier la surface macroscopique de couche active par l'épaisseur de la couche ce qui donne un volume de couche active, par lequel la quantité de platine totale contenue dans les électrodes est divisée. On voit clairement (Tableau II-10) que plus la densité volumique de platine est faible dans la structure poreuse de la couche active (Tableau II-10 colonne 3) plus la valeur de **S-AO₂-plateau** en m²/gPt est élevée. Une autre valeur intéressante à calculer à partir des mesures d'épaisseur est la valeur spécifique du paramètre **AO₂** exprimée en cm² d'aire **AO₂** par cm³ de couche active (Tableau II-10 colonne 4). Tandis que les valeurs obtenues pour la particule **Pt-HPM** sont proches, celles

calculées pour **Pt-BPM** montrent une certaine dispersion. Nous avons vu précédemment que le produit de **S-AO₂-plateau** (exprimé en m².g⁻¹) par la densité surfacique de platine critique **D_{Pt}-critique** (exprimée gPt/m² de couche active) était une constante (paragraphe II.II.3.3 page 98), de valeur différente pour chacune des particules **Pt-BPM** et **Pt-HPM** (respectivement 2,88 et 4,36 m² de **AO₂** par m² de couche active). On pourrait donc s'attendre à ce que la valeur spécifique de **AO₂** exprimée en cm² de **AO₂** par cm³ de couche active soit également une constante. La dispersion de cette valeur observée pour **Pt-BPM** peut être due à une mauvaise précision de la mesure d'épaisseur. Si l'on prend la valeur moyenne obtenue pour les différentes structures à base de **Pt-BPM** on obtient 144 cm² de **AO₂** par cm³ de couche active, tandis que celle calculée pour **Pt-HPM** est de 190 cm²/cm³. Le rapport de ces deux valeurs (190/144 = 1,32) est proche de celui obtenu lorsque l'on prend celles correspondant au m² de **AO₂** par m² de couche active (4,36/2,88 = 1,51). Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette correspondance.

Enfin une valeur spécifique de **S-AO₂** exprimée en cm² d'aire **AO₂** par cm³ de couche active par gramme de Pt peut être calculée (Tableau II-10, dernière colonne) : on constate que cette valeur spécifique augmente lorsque la densité volumique de platine diminue dans la couche active.

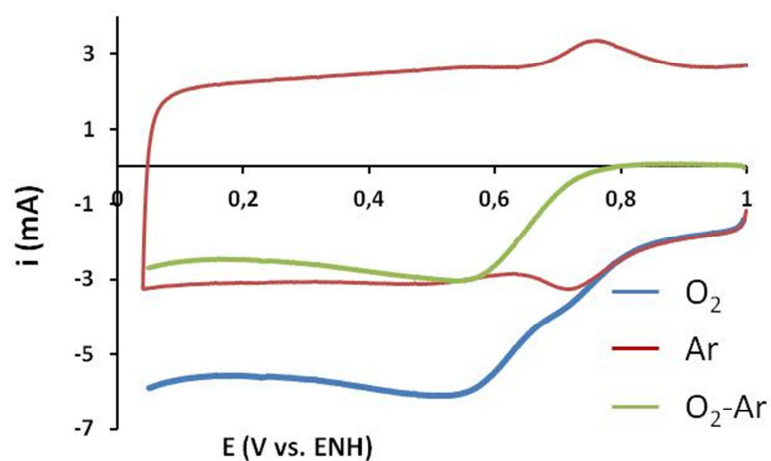
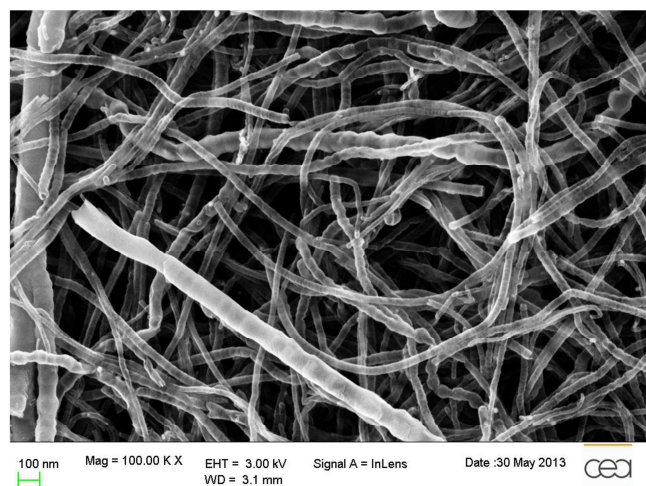
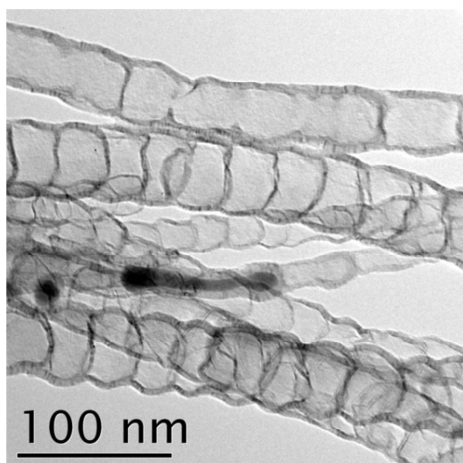
II.III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des électrodes poreuses modèles à partir des nanoparticules de platine greffées de molécules, combinées à des nanotubes de carbone. Les difficultés rencontrées pour la détermination de la sélectivité en utilisant les électrodes tournantes nous ont conduits à développer une méthode alternative qui repose sur un dosage de l'eau oxygénée très précis. L'évolution de la sélectivité observée en fonction du chargement en platine pour un type de structure donné est conforme à ce qui est rapporté dans la littérature. Nos résultats suggèrent que quelle que soit la structure, la réduction de O₂ se produit avec H₂O₂ en tant qu'espèce intermédiaire.

L'impossibilité de mesurer la surface électroactive de platine (**Pt-SEA**) sur les structures à base d'électrocatalyseur de platine greffé et la très mauvaise reproductibilité des tentatives de mesures à l'aide d'une électrode tournante nous ont conduits à réaliser des mesures systématiques d'aires d'électrode reliées à la réduction de O₂. Pour chacune des dispersions **NP/NTC** préparées, l'évolution de la valeur spécifique de cette aire exprimée en m².g⁻¹ de platine (**S-AO₂**) et de la sélectivité *n*, en fonction du chargement en platine, montre une tendance identique. Au-delà d'une valeur de chargement en platine critique la sélectivité est maximale et une valeur constante de **S-AO₂** indépendante du chargement en platine est obtenue. Des mesures d'épaisseur de couches actives nous ont finalement conduits à proposer que le paramètre réellement caractéristique d'une structure d'électrode poreuse pourrait être relié à la densité volumique de catalyseur dans la couche active. Ainsi chaque structure poreuse pourrait être caractérisée par l'évaluation des cm² d'aire **AO₂** qu'elle développe par cm³ de couche active, ou par la valeur du paramètre spécifique **S-AO₂** ramené à la densité volumique de platine et exprimé en cm² d'aire d'électrode par cm³ de couche active par gamme de platine.

Dans le chapitre suivant, les approches que nous venons de présenter sont mises en œuvre sur des structures électrocatalytiques dépourvues de métaux nobles, formées à partir de nanotubes de carbone comportant des sites azotés.

Chapitre III. Electrodes poreuses à base de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) : élaboration et caractérisation de la réduction de O_2 à l'aide des nouvelles approches



III. Electrodes poreuses à base de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) : élaboration et caractérisation de la réduction de O₂ à l'aide des nouvelles approches

Dans ce chapitre, nous allons étudier des nanotubes de carbone azotés (**N-NTC**), qui présentent également une activité de réduction de l'oxygène. Ces structures ne comportant pas de platine, il est cette fois, et comme pour certaines des structures à base de platine greffé, impossible de mesurer une aire électroactive par le biais de l'adsorption-désorption des protons. La mesure d'aire d'électrode reliée à la réduction de O₂ telle que nous l'avons présentée au chapitre II présente donc un intérêt particulier. Le chapitre III présente la synthèse des nanotubes azotés, puis aborde la mesure électrochimique de la réduction de O₂ par voltampérométrie cyclique pour laquelle nous avons rencontré quelques difficultés, avant de finalement pouvoir établir des tendances nettes concernant l'évolution du paramètre **S-AO₂** et de la sélectivité en fonction du chargement des électrodes en nanotubes azotés.

III.1. Elaboration d'électrodes poreuses à base de nanotubes de carbone azoté

III.1.1. Nanotubes de carbone azoté (N-NTC)

Les nanotubes de carbone azoté utilisés dans ce travail sont synthétisés au laboratoire comme les nanotubes de carbone non azotés en utilisant à nouveau la CVD (Chemical Vapor Deposition) catalytique à partir d'aérosols. Le principe de la synthèse est résumé sur la Figure III-1. Comme pour les nanotubes non azotés, le toluène sert de source carbonée et le ferrocène est utilisé comme précurseur de catalyseur de croissance des nanotubes, tandis que l'ammoniac est introduit comme source azoté.

Dans le mélange gazeux d'argon et d'ammoniac, le pourcentage volumique d'ammoniac est de 35% et la température de synthèse est choisie à 850 °C. Le chauffage du four tubulaire n'est homogène que sur une certaine longueur (Figure III-1, zone isotherme) ; dans ce travail, nous n'utilisons que des nanotubes issus de cette zone.

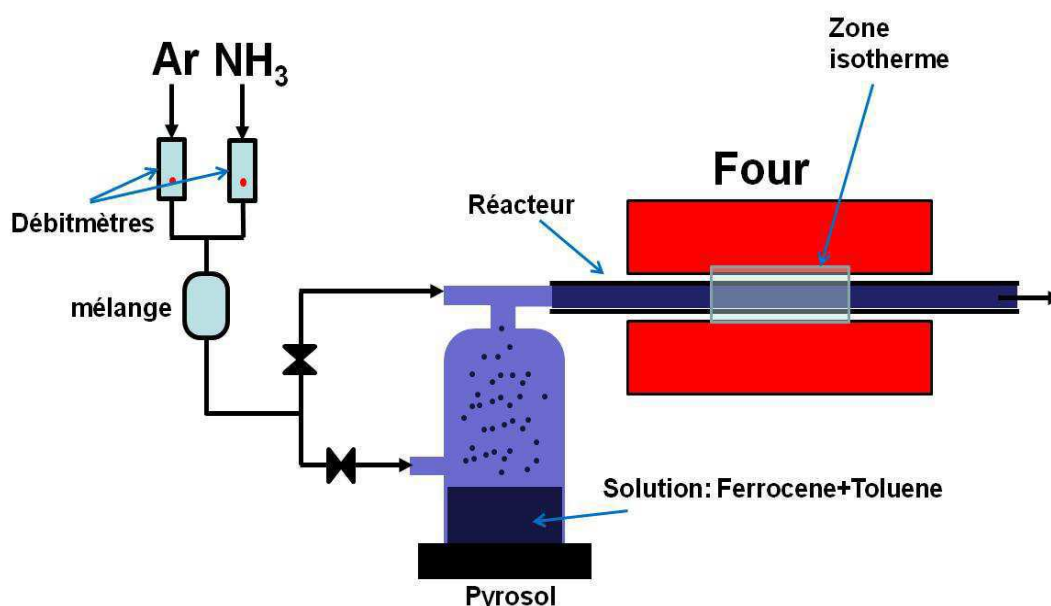


Figure III-1 : Schéma du montage expérimental de synthèse des **N-NTC** par CVD, procédé pyrosol.

Les produits forment un dépôt sur les parois du réacteur ; ce dépôt est constitué de **N-NTC** alignés sous forme de « tapis » (Figure III-2). La longueur initiale moyenne des **N-NTC** utilisés est de l'ordre de 40 μm pour une durée de synthèse de 10 minutes.

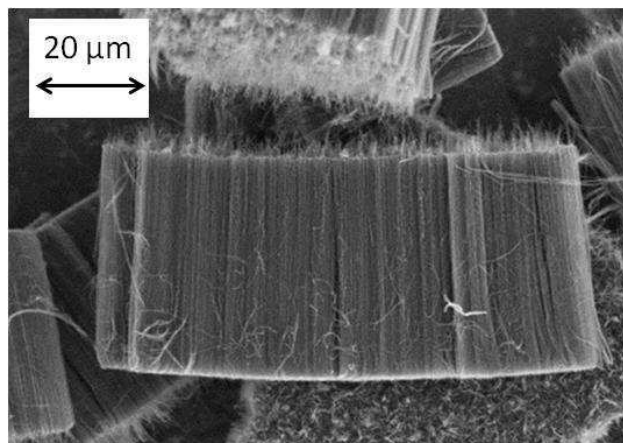
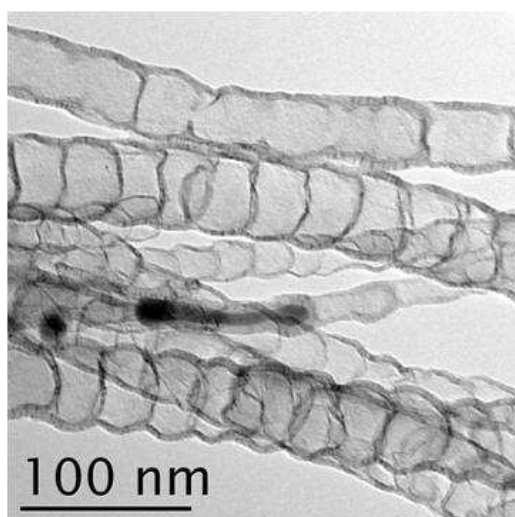
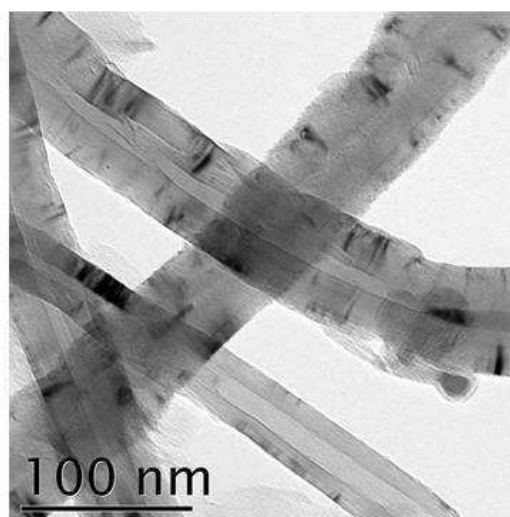


Figure III-2 : Image MEB d'un tapis de nanotubes de carbone azoté.

En microscopie électronique en transmission (Figure III-3, gauche), nous observons que les **N-NTC** ont une structure dite « bambou », caractérisée par une succession de compartiments de longueur variable, et qu'ils possèdent un diamètre d'environ 40 nm. Un pourcentage massique de résidu de catalyseur de croissance à base de fer de 10,5 % a été mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG).



N-NTC



NTC

Figure III-3 : Comparaison des images MET des nanotubes de carbone azotés (gauche) et nanotubes de carbone non azotés (droite).

III.1.2. Fabrication des électrodes poreuses à base de N-NTC

Les **N-NTC** sont dispersés dans l'isopropanol en utilisant une cuve à ultrasons de laboratoire (fréquence 25 kHz pendant 2 à 3 heures). La concentration de la dispersion est de 20 mg.L^{-1} en **N-NTC**. Les électrodes de **N-NTC** sont formées à nouveau par filtration d'un volume déterminé de la dispersion de **N-NTC** sur le feutre de carbone ; nous pouvons contrôler la quantité de **N-NTC** déposés sur le feutre en variant le volume de filtration. Il faut noter que le rendement de la synthèse des **N-NTC** est faible par rapport à celui des **NTC non azotés**. Pour ces derniers, nous pouvons récupérer quelques centaines de mg sur une seule synthèse ; pour les **N-NTC**, nous n'obtenons qu'une trentaine de mg. Pour limiter la consommation des **N-NTC** au cours de la réalisation des électrodes, nous utilisons parfois lors de la filtration un masque (Figure II-44 chapitre II, page 94) afin de réduire la surface macroscopique du dépôt et de limiter la quantité de **N-NTC** nécessaire pour obtenir une densité de catalyseur donnée. L'imagerie par MEB montre que les électrodes de **N-NTC** ont une structure poreuse (Figure III-4).

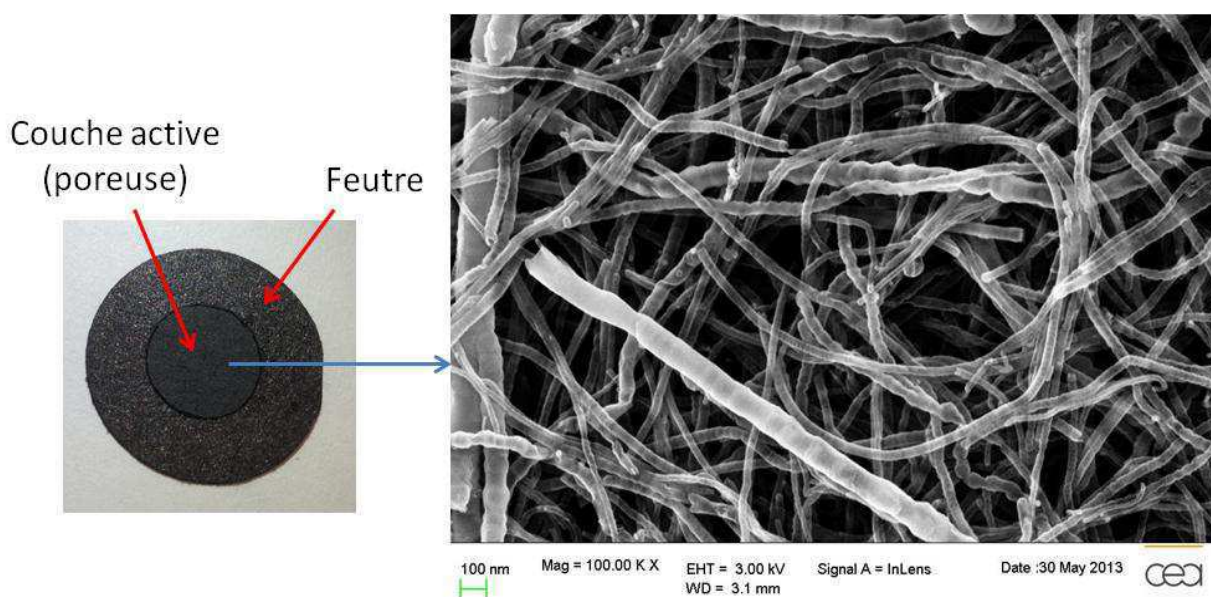


Figure III-4 : Image MEB de la couche active d'électrode de **N-NTC**.

La Figure III-5 présente les photos des deux faces d'une électrode à base de **N-NTC**. Sur la face avant une couche active s'est formée. L'observation de la face arrière permet de

constater qu'une partie des **N-NTC** a pénétré dans le feutre. Ce phénomène est probablement lié à la courte longueur initiale des **N-NTC** (40 μm), le traitement aux ultrasons raccourcissant encore probablement celle-ci.

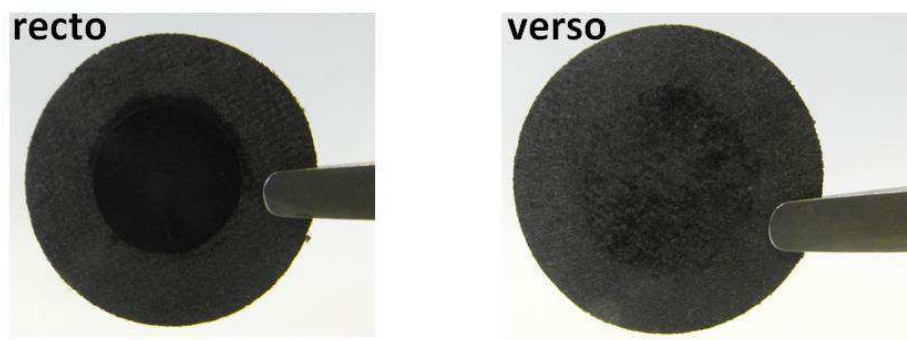


Figure III-5 : Photos de face avant et arrière d'une électrode de **N-NTC**.

III.II. Caractérisations électrochimiques des électrodes de N-NTC

III.II.1. Voltampérométrie cyclique sur électrodes poreuses à base de N-NTC

Avant de faire les mesures électrochimiques, les électrodes de **N-NTC** sont imprégnées de la même façon que pour les électrodes à base de **NP/NTC**. Après l'imprégnation de l'électrode par l'électrolyte, une série de cycles de voltampérométrie est effectuée (toujours de la même façon que les électrodes de **NP/NTC**) pour éliminer le résidu de catalyseur à base de fer, également présent dans les **N-NTC**, qui est accessible électrochimiquement (Figure III-6).

Les signaux situés entre 0,2 et 0,4 V vs. ENH sont similaires à ceux enregistrés sur les **NTC non azotés**, ils diminuent rapidement dès le deuxième balayage. Nous observons également un signal correspondant à un système réversible (centré vers 0,7 V vs. ENH) qui n'apparaît pas de manière aussi marquée sur les **NTC non azotés**. Ce signal diminue progressivement au cours des balayages. Après cent cycles, on obtient un signal stable. Le système redox réversible est toujours présent mais considérablement diminué (Figure III-7). L'origine de ce signal sera discutée dans le chapitre IV.

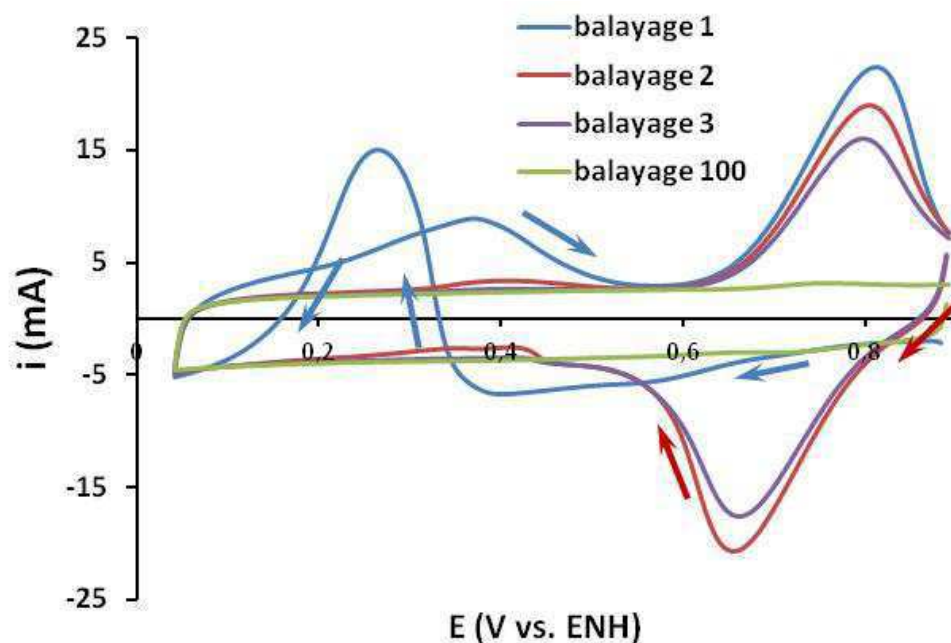


Figure III-6 : Voltampérogrammes n° 1, 2, 3 et 100 (100 mV.s^{-1}) d'une électrode **N-NTC**, ($1146 \mu\text{g N-NTC.cm}^{-2}$, HClO_4 1 M saturée en oxygène) montrant l'élimination du résidu de fer présent dans les nanotubes et qui est accessible à l'électrolyte.

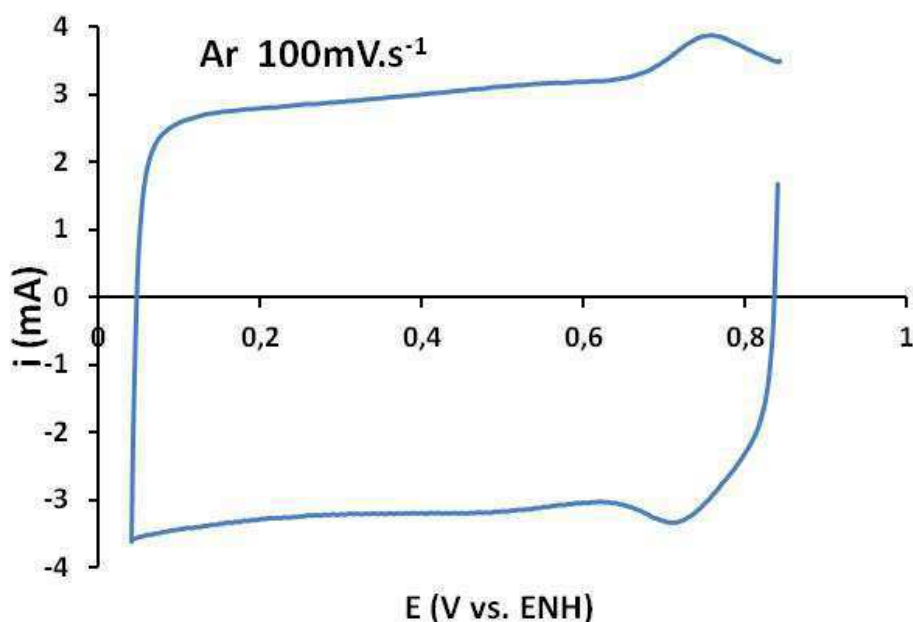


Figure III-7 : Voltampérogramme d'une électrode de **N-NTC** ($1146 \mu\text{g N-NTC.cm}^{-2}$, HClO_4 1 M saturée en Argon, vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1}).

La Figure III-8 montre la voltampérométrie cyclique enregistrée sous oxygène pour les électrodes à base de **N-NTC**. On constate la présence de deux pics de réduction qui sont moins bien définis que le pic de réduction observé sur les structures à base platine. Contrairement au pic situé au potentiel le plus élevé ($\approx 0,58$ V vs. ENH), le second pic ($\approx 0,40$ V vs. ENH) montre une intensité et une position en potentiel variable, lorsque les deux pics sont très proches on les distingue plus difficilement.

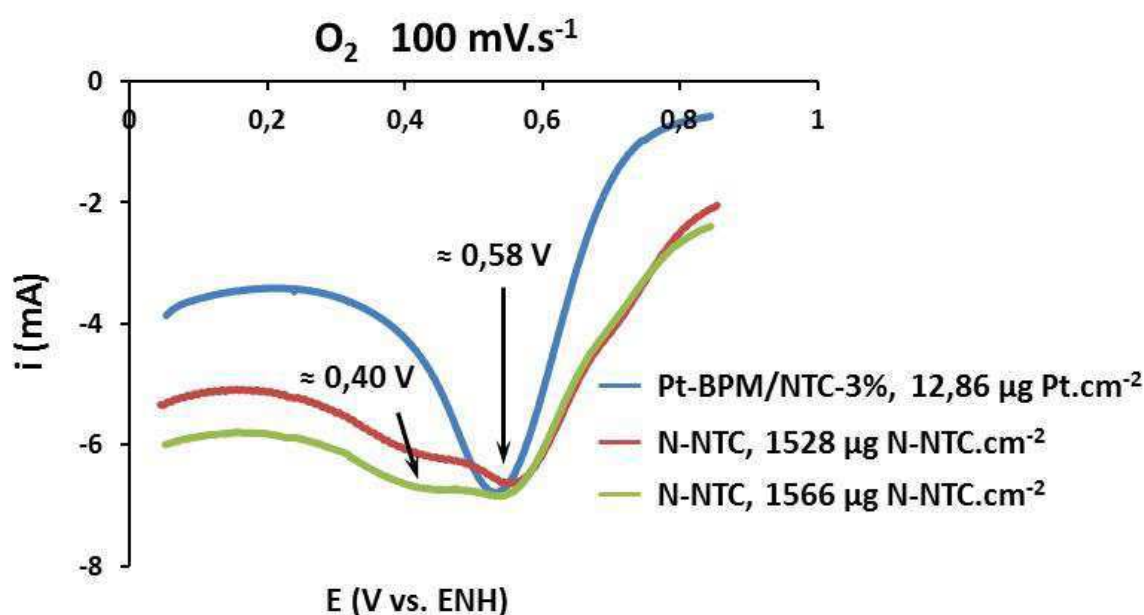


Figure III-8 : Voltampérogrammes de deux électrodes de **N-NTC** avec le même chargement de N-NTC et une électrode de **NP/NTC**, dans $HClO_4$ 1 M, saturé en oxygène ; vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .

Pour ce qui concerne le platine greffé, nous avons, dans une seule situation et seulement pour des électrodes du type **Pt-BPM/NTC-50%**, observé la présence de deux pics en réduction de O_2 . Des expériences visant alors à comprendre l'origine de cette double structure nous ont conduits à faire l'hypothèse de la présence dans le feutre de nanoparticules de **Pt-BPM** *a priori* non associées aux nanotubes de carbone. Le système se comporte donc comme s'il était constitué de deux couches actives de densités volumiques en platine différentes ce qui expliquerait la présence de deux pics de réduction. Cette

hypothèse a été vérifiée en masquant le feutre de carbone sur sa face arrière à l'aide d'un adhésif : dans ces conditions le second pic de réduction n'apparaît plus (Figure III-9).

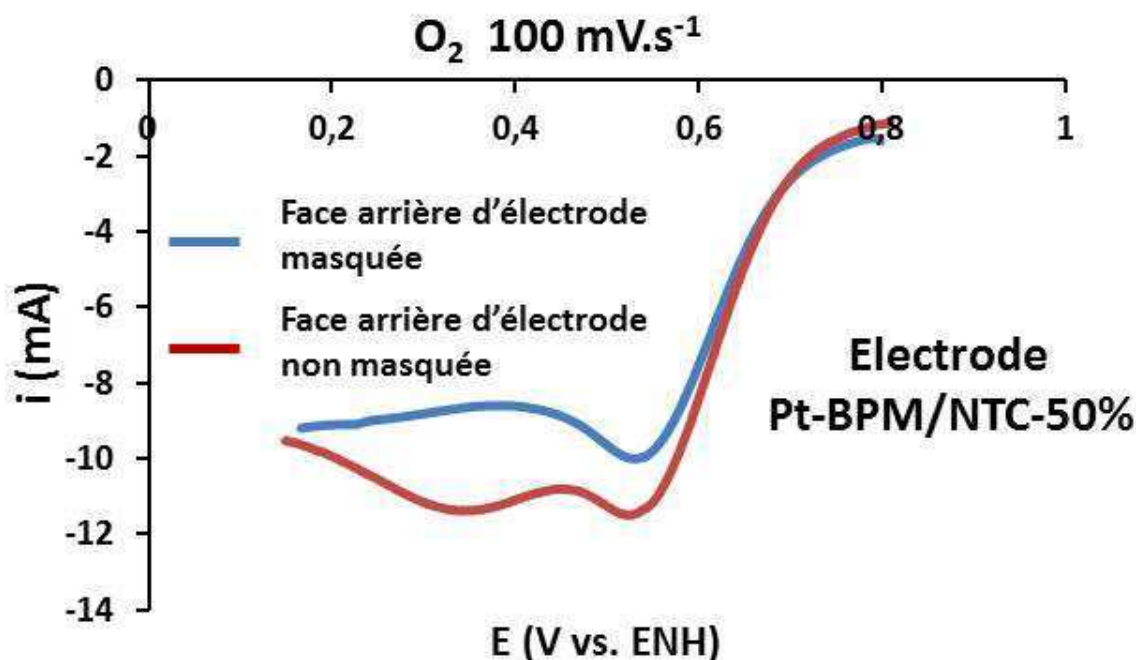


Figure III-9 : Voltampérogrammes d'électrode de **Pt-BPM/NTC-50%** ($144,6 \mu\text{g Pt.cm}^{-2}$), avant et après le masquage de la face arrière de l'électrode. HClO_4 1 M, saturé en oxygène ; vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .

Sur la base de ces observations, nous avons fait une hypothèse reliant la présence du second pic de réduction de O_2 à la pénétration plus ou moins importante des **N-NTC** dans le feutre (Figure III-10).

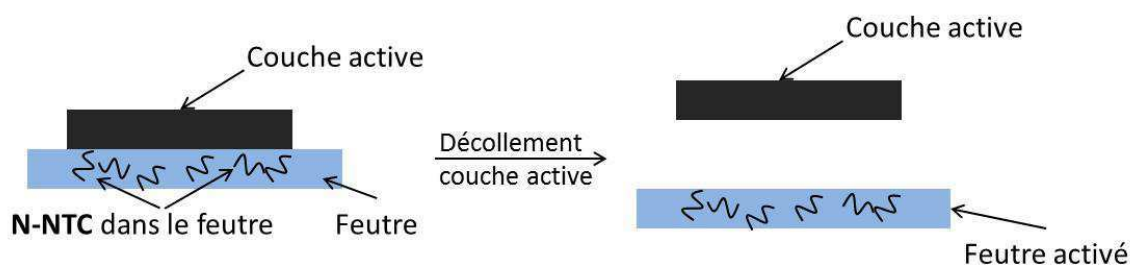


Figure III-10 : Schéma montrant la pénétration des **N-NTC** dans le feutre conduisant à « l'activation » de celui-ci.

Cette hypothèse a été vérifiée en préparant une électrode de **N-NTC** sur laquelle la voltampérométrie sous O_2 a été ensuite enregistrée (Figure III-11). Dans cet exemple les deux pics sont vraisemblablement très proches et difficilement distinguables contrairement au cas de la Figure III-8. Si on décolle la couche de **N-NTC** formée à la surface du feutre et que l'on enregistre à nouveau la réduction de O_2 sur le feutre « activé » par les **N-NTC** présents dans sa porosité on ne voit apparaître que la contribution en réduction de O_2 qui est située au plus bas potentiel. Cette contribution semble donc bien liée aux **N-NTC** piégés dans le feutre. Par ailleurs un feutre ne contenant pas de **N-NTC** ne montre pas de réponse significative en réduction de O_2 .

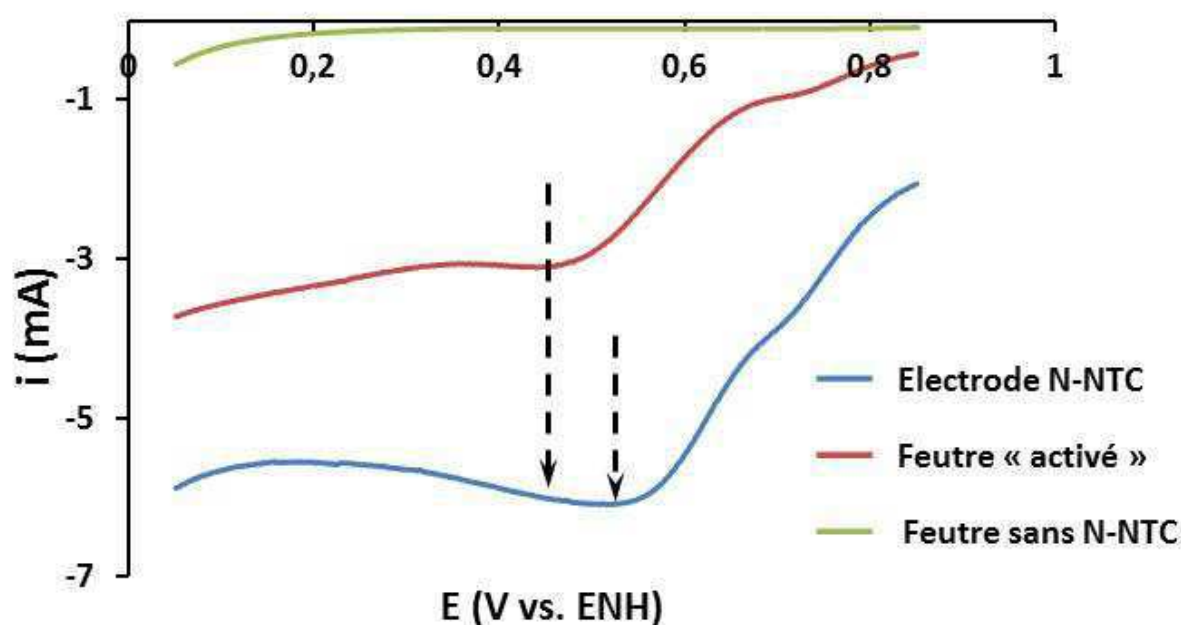


Figure III-11 : Voltampérogrammes de la réduction de O_2 d'une électrode de **N-NTC** ($1181 \mu g \text{ N-NTC.cm}^{-2}$), du feutre activé par la présence des **N-NTC** dans sa porosité, et feutre (brut) sans **N-NTC**. $HClO_4$ 1 M, vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .

Ces difficultés expérimentales nous ont conduits à utiliser deux types de support poreux différents, d'une part les feutres dits « standards » et d'autre part des feutres identiques mais sur lesquels une couche microporeuse a été formée en surface du feutre (Figure III-12).

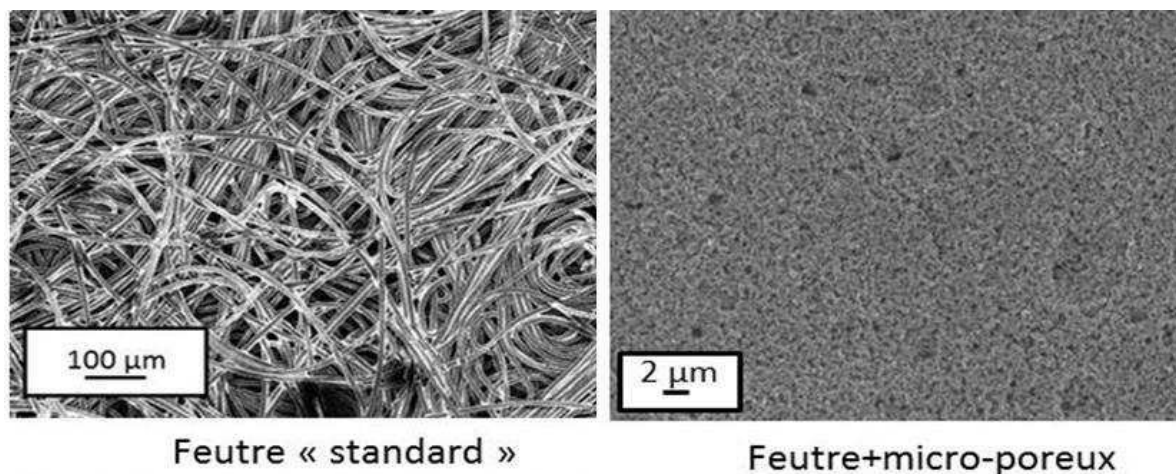


Figure III-12 : Images du feutre standard et du feutre muni d'une couche de noir de carbone micro-poreuse enregistrées au MEB et montrant la différence de porosité des deux supports.

Ce deuxième type de support est donc moins perméable aux nanotubes azotés et possède une rugosité plus faible que le feutre standard. Ainsi, quand on filtre la dispersion des **N-NTC** sur ce feutre+micro-poreux, on constate que le filtrat est transparent (Figure III-13), ce qui signifie que les **N-NTC** ne traversent pas le support poreux.

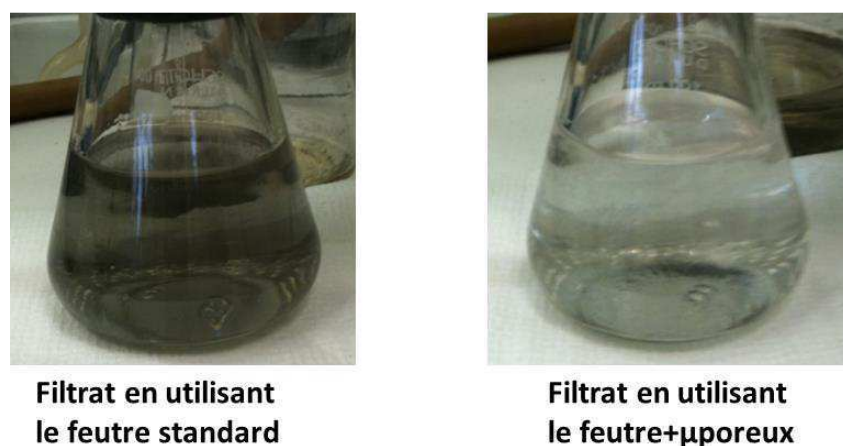


Figure III-13 : Comparaison des filtrats de la dispersion de **N-NTC** en utilisant le feutre non microporeux et le feutre avec microporeux.

Sur les supports feutre+micro-poreux le pic de réduction de O_2 est plus marqué et on ne devine plus de « deuxième pic » sur les voltampérogrammes obtenus sur des électrodes réalisées sur feutre standard (Figure III-14).

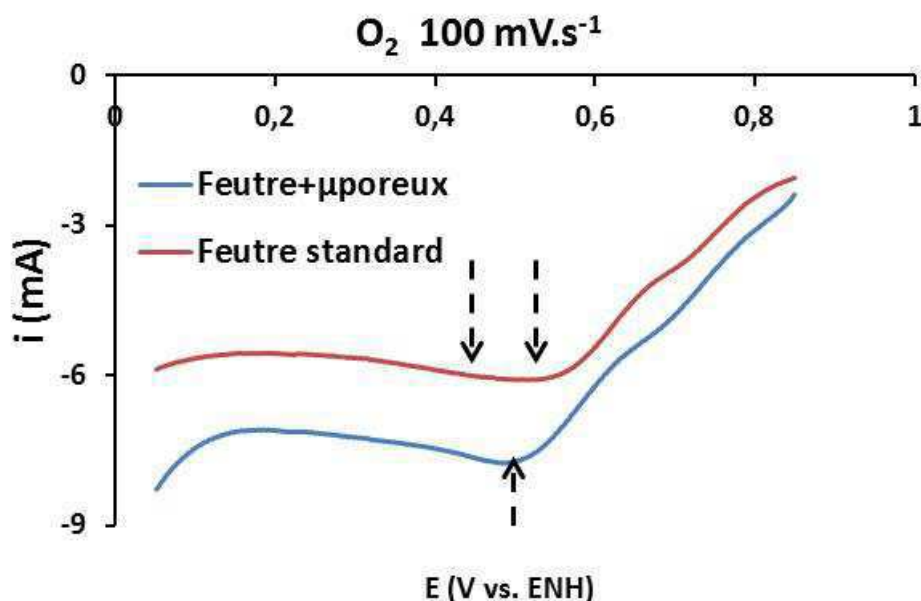


Figure III-14 : Voltampérogrammes de la réduction de O_2 enregistés sur des électrodes de N-NTC préparées sur le support feutre+micro-poreux et le support feutre standard, ($HClO_4$ 1 M, vitesse de balayage 100 mV.s^{-1}).

Nous avons donc élaboré deux collections d'électrodes (une sur feutre standard, l'autre sur feutre+microporeux) possédant des chargements décroissant en N-NTC. Dans la partie suivante, nous allons utiliser les méthodes établies au chapitre II grâce aux structures modèles à base de Pt greffé (NP/NTC), ceci afin de déterminer la valeur de n et le paramètre S-AO₂ en fonction du chargement en catalyseur dans les électrodes poreuses à base de N-NTC.

III.II.2. Sélectivité (n)

Notre méthode de dosage de H_2O_2 avec le système ABTS-HRP est utilisée pour mesurer la valeur de n des électrodes de N-NTC. La procédure a été présentée dans le

chapitre II.II.2.2, page 72. Dans le chapitre II, nous avons montré que la présence de la contre-électrode de platine dans l'électrolyte contribue à la dismutation de l'eau oxygénée produite par les électrodes de **NTC** et **NP/NTC**. Nous avons aussi montré que les **NP** dans les électrodes de **NP/NTC** dismute également légèrement H_2O_2 , mais si nous limitons le temps de prélèvement de l'électrolyte à 30 minutes maximum, nous obtenons une valeur de n qui est très proche de la valeur réelle, et nous n'avons pas besoin de corriger la perte de H_2O_2 induite par la dismutation. Il est donc nécessaire d'étudier la dismutation de H_2O_2 par les **N-NTC** afin d'évaluer si une correction est nécessaire ou pas. Ainsi, comme pour les structures **NP/NTC**, deux expériences ont été menées dans deux cellules séparées (Figure III-15).

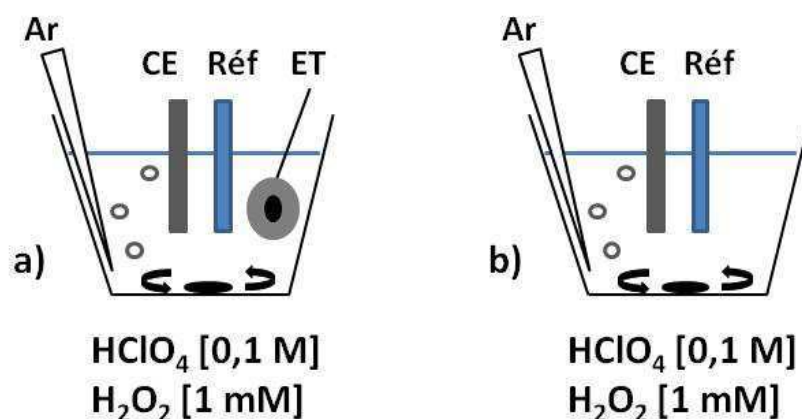


Figure III-15 : Cellules pour étudier la dismutation de H_2O_2 par les **N-NTC** (CE : contre-électrode ; Réf : électrode de référence ; ET : électrode de travail).

La concentration initiale de H_2O_2 dans l'électrolyte est comme précédemment de 1 mM. Dans la cellule a) nous avons une électrode de **N-NTC** (volume filtré 30 mL) une contre-électrode, et une électrode de référence qui sont immergées dans l'électrolyte ; tandis que dans la cellule b), il n'y a qu'une contre-électrode et une électrode de référence dans l'électrolyte.

Un dosage de H_2O_2 est effectué toutes les 15 minutes ou toutes les 30 minutes sur une période de 3 heures. Pendant cette durée, les cellules sont sous agitation et sous bullage

d'argon. L'évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps de prélèvement est présentée sur la Figure III-16.

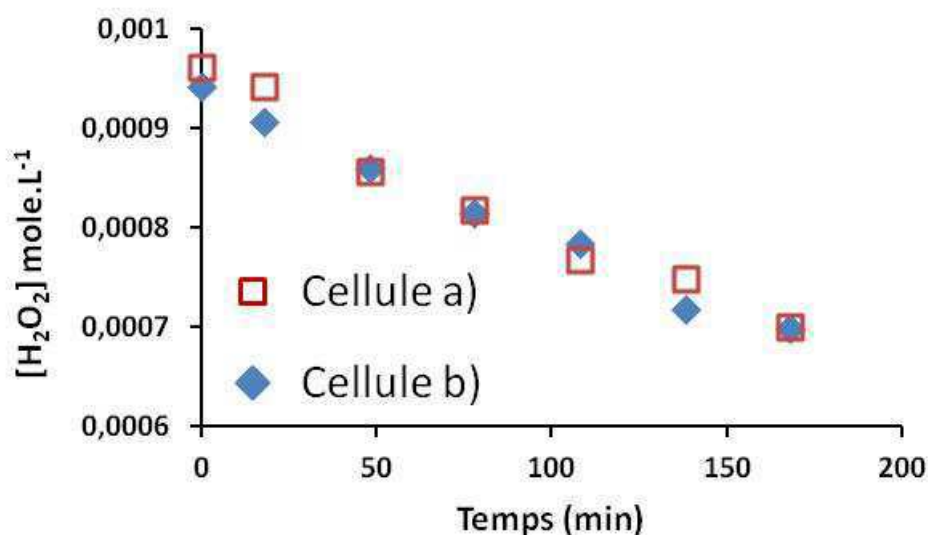


Figure III-16 : Concentration de H_2O_2 d'électrolyte en fonction du temps de prélèvement pour la cellule a) contenant une électrode poreuse et à base de **N-NTC** et b) sans électrode poreuse.

L'évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps est identique dans les deux cellules : ceci montre que la présence des nanotubes azotés dans l'électrolyte n'induit pas une dismutation significative qui justifie sa prise en compte pour la détermination de n .

La mesure de n a été effectuée sur les deux collections d'électrodes de **N-NTC** réalisées sur les deux types de support poreux, les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant avec la détermination de l'aire spécifique d'électrode poreuse.

III.II.3. L'aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de l'oxygène des électrodes de N-NTC

La méthode de mesure de l'aire d'électrode poreuse reliée à la réduction de l'oxygène (**AO₂**) a été présentée dans le chapitre II et est ici utilisée pour caractériser les électrodes de **N-NTC**. Comme nous allons le voir la valeur spécifique **S-AO₂** peut être

calculée en exploitant les voltampérogrammes de plusieurs manières. Elle peut être rapportée à la quantité d'azote détectée dans l'échantillon par XPS (chapitre IV), ou à la masse totale de matière déposée. Dans ce dernier cas, et aussi en raison de la question du rôle éventuel du fer dans la réponse électrochimique des **N-NTC** qui sera discutée au chapitre IV, il était nécessaire d'établir une méthode simple de dosage de celui-ci, pouvant être mise en œuvre directement sur les électrodes à base de **N-NTC**. Comme pour le dosage du platine, cette méthode est basée sur la fluorescence X.

III.II.3.1 Détermination de la quantité de fer dans les électrodes par fluorescence X

Le principe de la mesure de fluorescence X a été présenté dans le chapitre II.I.5 page 60. Cette fois, nous allons exploiter l'aire du pic correspondant à la raie K_α du fer (6,4 KeV). Le dosage du fer peut être réalisé en établissant une courbe d'étalonnage rapportant l'intégrale de la raie K_α du fer en fonction de la densité surfacique de fer. Pour établir une telle courbe nous avons choisi d'utiliser des **NTC non azotés** dont on sait qu'ils comportent une quantité de fer déterminée par ATG et qui peuvent être produits en grandes quantités au laboratoire (échelle du gramme). Deux types de **NTC non azotés** synthétisés dans des conditions différentes et possédant des teneurs massiques en fer différentes, 3,25 % et 6 %, ont été utilisés. Ces teneurs en fer, déterminées sur les poudres, doivent nous permettre de former des électrodes poreuses étalons possédant des densités de fer croissantes, exprimées en µg de fer par centimètre carré d'aire macroscopique du dépôt de nanotubes. Cependant, il faut avant vérifier que la dispersion des **NTC non azotés** dans l'isopropanol (nécessaire à la réalisation des électrodes étalons) ne réduit pas significativement la teneur en fer déterminée par ATG. En effet, si la proportion de fer présente à l'extérieur des nanotubes est trop importante, une partie significative du fer mesuré par ATG peut être perdue au moment de la filtration, rendant imprécise la teneur en fer des électrodes étalons. Ainsi, des analyses ATG ont été effectuées sur les **NTC non azotés** comportant initialement 3,25 % de fer après leur dispersion dans l'isopropanol par ultra-sons pendant 2 heures, et leur filtration sur un feutre de carbone, puis analysés à nouveau par ATG. La valeur trouvée par ATG après le traitement des **NTC non azotés** aux ultrasons est

sensiblement égale (3,6 % de fer) à la valeur initiale (avant le traitement aux ultrasons), ce qui indique que la sonication des **NTC non azotés** n'a pas d'impact sur la teneur en fer initialement déterminée sur la poudre par ATG. L'essentiel du fer contenu dans les **NTC non azotés** se trouve probablement piégé dans le cœur central de ceux-ci. Avec les dispersions des deux types de **NTC non azotés** possédant des teneurs en fer de 3,25 et 6 % nous avons élaboré deux collections d'électrodes poreuses possédant des chargements décroissants contrôlés en **NTC non azoté**, donc en fer. La masse de fer contenue dans chaque électrode peut être calculée à partir de la masse de matière déposée et à partir de la teneur massique en fer déterminée par ATG. Nous pouvons donc calculer la densité surfacique de fer ($\mu g \cdot cm^{-2}$) pour toutes les électrodes étalon.

La Figure III-17 présente les deux courbes de calibration établies à partir des deux collections d'électrodes formées à partir des deux types de **NTC non azoté** possédant une teneur en fer différente, qui rapportent l'aire de la raie K_{α} du fer en fonction de la densité surfacique de fer.

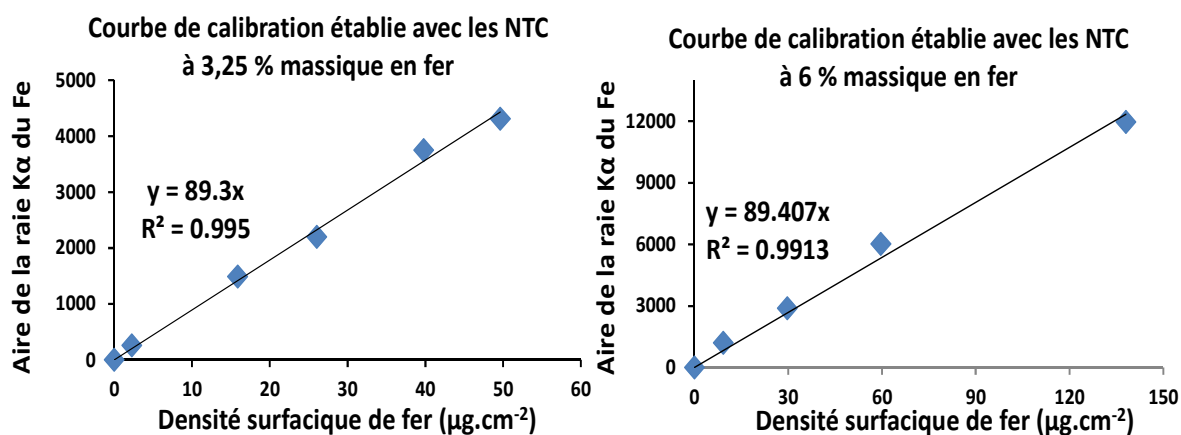


Figure III-17 : Courbes de calibration établies à partir des deux collections d'électrodes à base de **NTC non azotés** possédant des teneurs massiques en fer de 3,25 et 6 %.

Les deux courbes de calibration ont la même pente, bien que la teneur en fer dans les deux types de **NTC non azotés** soit différentes l'une de l'autre. Ces résultats nous confirment

la validité des courbes de calibration pour déterminer la teneur en fer des électrodes poreuses à base de **N-NTC**.

Des mesures de fluorescence X ont également été effectuées sur les électrodes à base de **N-NTC**. La courbe de calibration nous donne une valeur de densité surfacique de fer ($\mu\text{g Fe/cm}^2$) dans ces électrodes. Cette valeur est ensuite multipliée par la surface du dépôt pour calculer la masse totale de fer contenue dans l'électrode. La masse totale de fer est ensuite divisée par la masse de **N-NTC** déposée dans l'électrode, ce qui permet de calculer le pourcentage de fer massique (Fe%) dans les électrodes à base de **N-NTC**. Une telle détermination par mesure ATG n'était pas envisageable compte tenu des quantités de matière nécessaires pour une telle analyse et des masses de **N-NTC** produites par synthèse. Ici grâce à la courbe de calibration établie sur des électrodes poreuses, la teneur en fer peut être donc être mesurée directement sur les électrodes poreuses à base de **N-NTC**.

Nous pouvons, par exemple, quantifier la perte de fer qui est observée lors de la mesure électrochimique (voir Figure III-6, page 123). Celle-ci est de l'ordre de 40 %.

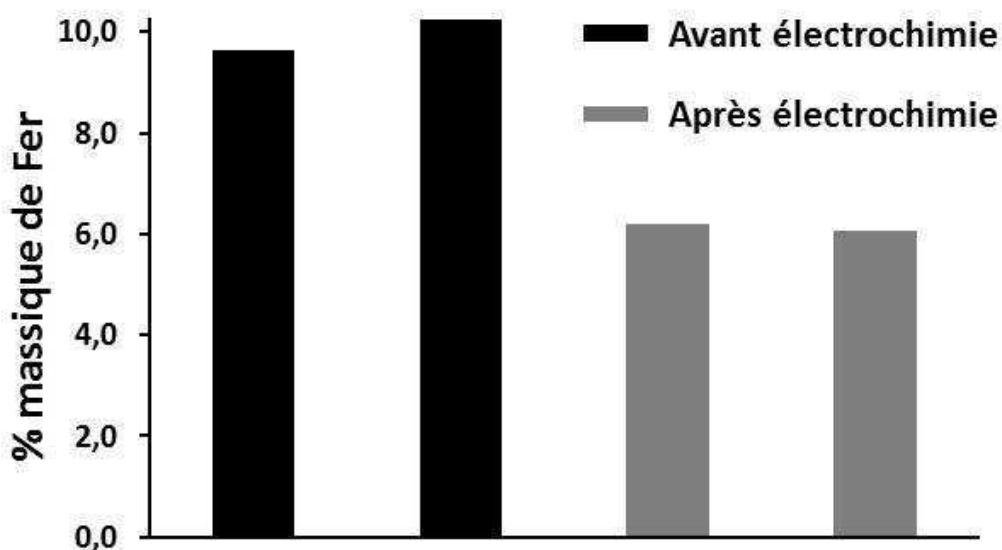


Figure III-18 : Pourcentage de fer massique dans des électrodes à base de **N-NTC** avant et après la mesure électrochimique.

III.II.3.2 Mesure d'épaisseur des couches actives

Dans le chapitre II, nous avons montré que pour les électrodes modèles à base de nanoparticules de platine (**NP/NTC**), il faut atteindre une certaine quantité de matière déposée (correspondant au **D_{Pt}-critique**) pour que l'épaisseur de la couche active et sa densité volumique soient bien définies. Cet effet a été relié à la rugosité du feutre de carbone « standard ». Pour les électrodes à base de **N-NTC** réalisées sur le feutre standard, il doit y avoir le même effet. Mais pour les électrodes réalisées sur le feutre+μporeux, puisque la surface du feutre+μporeux est moins rugueuse, nous nous attendons à des résultats différents. Il est donc nécessaire d'étudier les épaisseurs des couches actives des électrodes de **N-NTC** réalisées sur le feutre+micro-poreux.

La méthode de la mesure d'épaisseur de couche active a été présentée dans le chapitre II.I.6 page 63. La Figure III-19 montre l'évolution de l'épaisseur en fonction de la masse de nanotubes azotés déposée sur le feutre+micro-poreux.

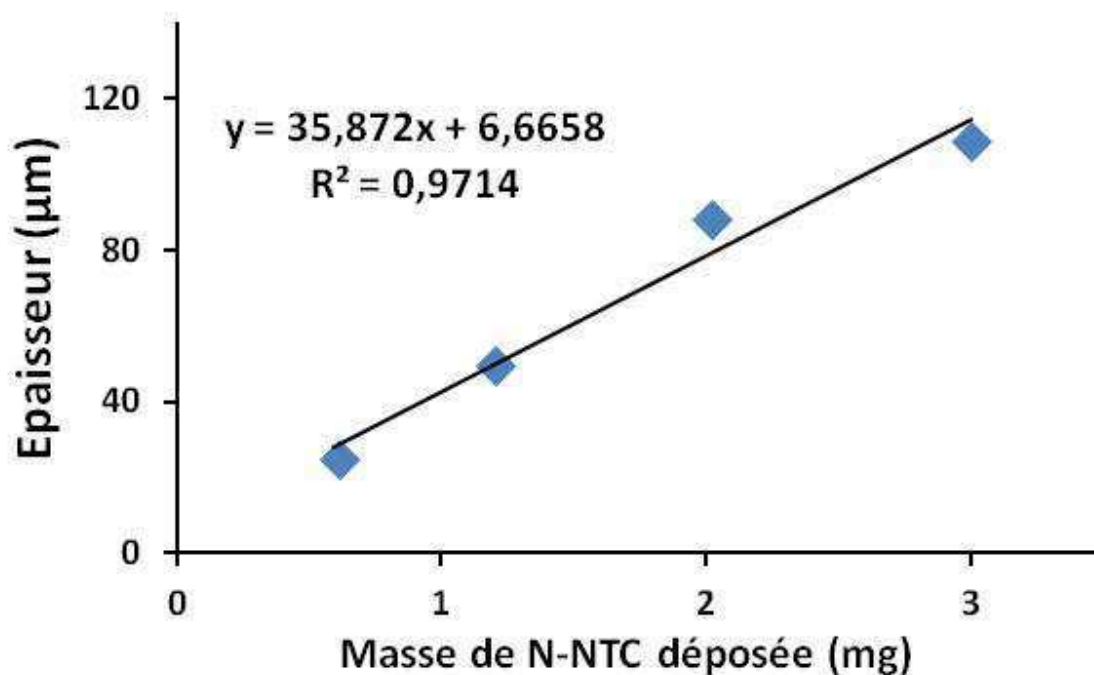


Figure III-19 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la masse de nanotubes azotés déposée sur le support feutre+micro-poreux.

Rappelons que pour les électrodes réalisées sur le feutre standard l'évolution est une droite, pour laquelle l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle. Cette tendance a été expliquée par la rugosité du feutre. Ce phénomène existe aussi pour les dépôts à base de **N-NTC**. En revanche pour les électrodes de **N-NTC** réalisées sur le feutre+ μ poreux, nous avons une droite dont l'ordonnée à l'origine proche de zéro ce qui peut être relié à la faible rugosité de la surface de la couche microporeuse et donc à la plus grande planéité de la surface du support feutre+ μ poreux. L'image ci-dessous (Figure III-20) montre que même pour des masses déposées assez faibles, la couche active déposée par filtration est assez homogène et possède une épaisseur bien définie.

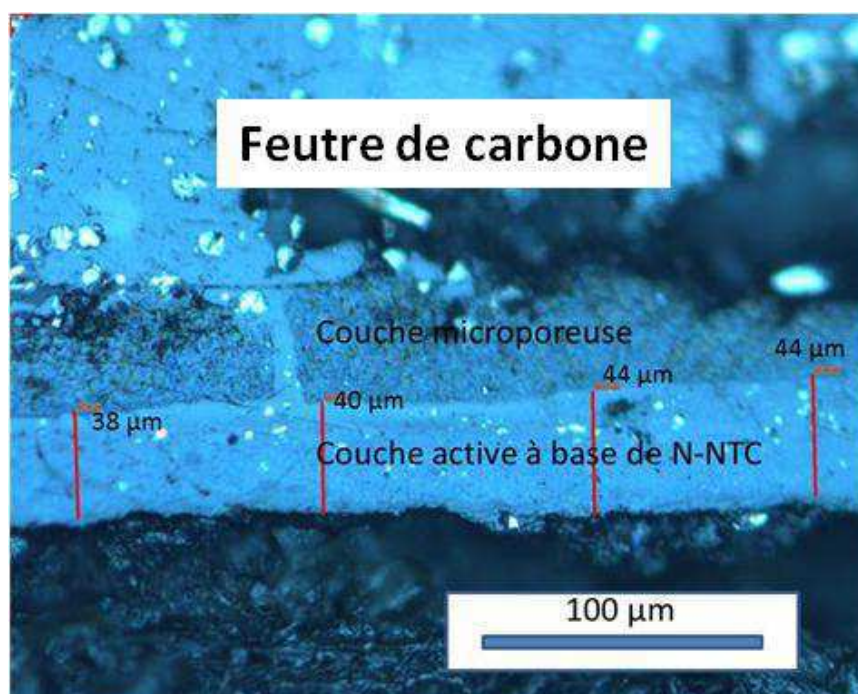


Figure III-20 : Image en coupe montrant la couche homogène d'épaisseur bien définie formée par les **N-NTC** sur le support de type feutre+micro-poreux.

III.II.3.3 Détermination de l'aire spécifique $S-AO_2$

Les mêmes équations (expressions du courant de pic et potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage) sont utilisées pour déterminer l'aire spécifique des électrodes de **N-NTC**. Pour les électrodes de type **NP/NTC** à base de nanoparticules de Pt greffées, nous

corrigeons le courant de pic (i_p) enregistré sous oxygène par le courant enregistré au même potentiel mais sous argon (Figure II-41, chapitre II, page 91). Sur ces systèmes le pic de réduction de O_2 est bien défini et le potentiel et le courant de pic sont facilement déterminés. Pour les nanotubes azotés, le pic de réduction est beaucoup moins bien défini, ce qui induit une certaine imprécision sur les valeurs relevées. Nous avons donc décidé de comparer les résultats obtenus selon la méthode utilisée pour les systèmes **NP/NTC** avec une autre méthode consistant à faire la différence entre les balayages aller des voltampérométries enregistrées sous oxygène et sous argon (Figure III-21). Pour pouvoir réaliser aisément des différences des voltampérométries cycliques, nous choisissons un potentiel de départ auquel l'électrode est polarisée pendant quelques dizaines de secondes, avant de déclencher la voltampérométrie.

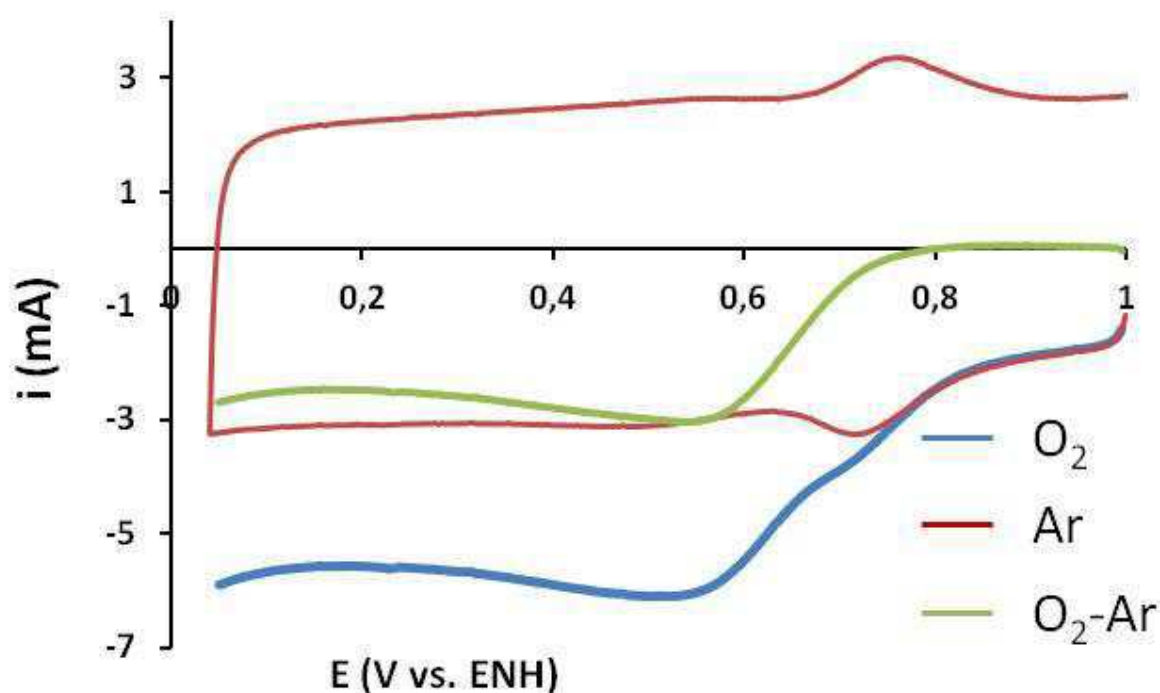


Figure III-21 : Voltampérogrammes d'une électrode de **N-NTC** dans $HClO_4$ 1 M saturé en oxygène ou en Argon ; puis soustraction des voltampérogrammes sous O_2 de celui sous Ar ; vitesse de balayage : 100 mV.s^{-1} .

III. Electrode poreuses à base de nanotubes de carbone azoté (N-NTC) : élaboration et caractérisation de la réduction de O₂ à l'aide des nouvelles approches

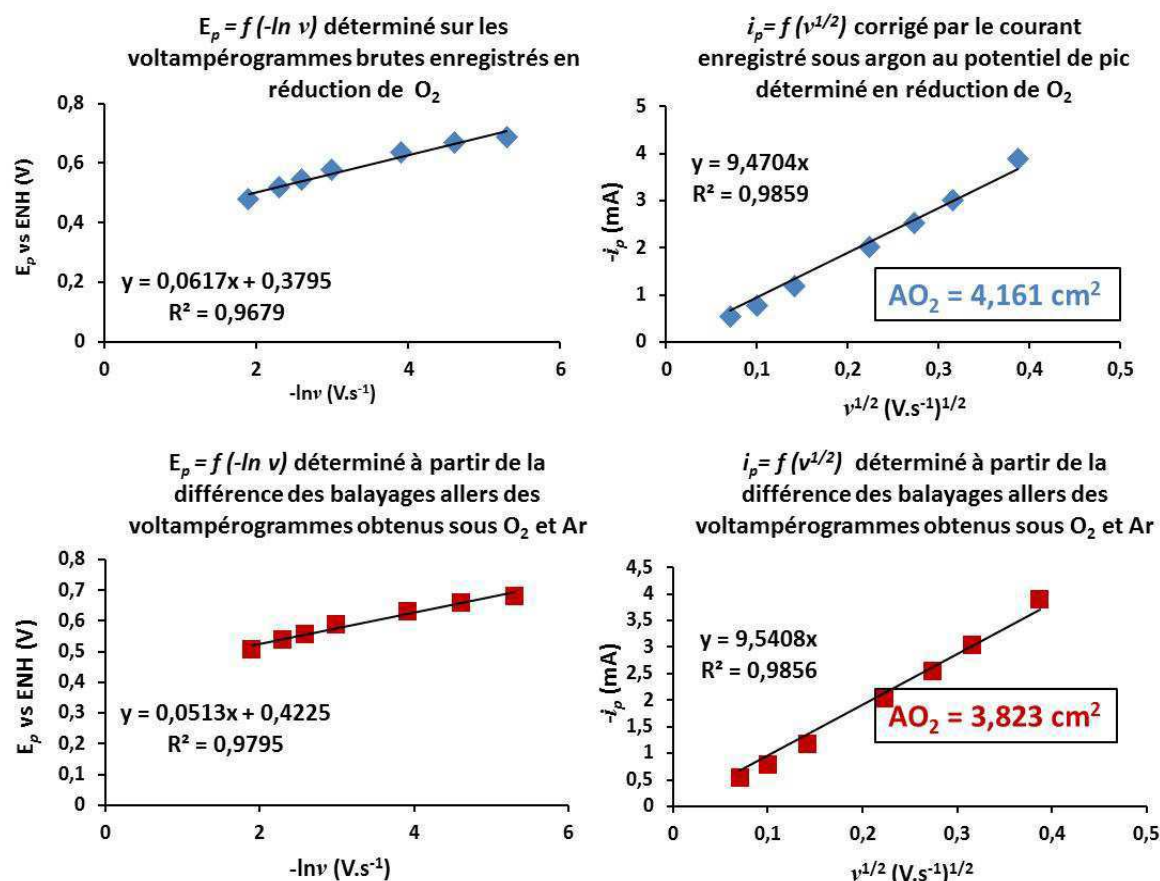


Figure III-22 : Courbes E_p en fonction de $-\ln(v)$ et de i_p en fonction de $v^{1/2}$ ainsi que les valeurs de AO_2 obtenues pour une même électrode de **N-NTC** selon la méthode utilisée pour les électrodes poreuses modèles **NP/NTC** (en haut) et par différence des voltampérogrammes enregistrés sous O₂ et sous Ar (en bas).

La Figure III-22 présente les évolutions de E_p en fonction de $-\ln(v)$ et de i_p en fonction de $v^{1/2}$ ainsi que les valeurs de AO_2 obtenues pour une même électrode selon les deux méthodes évoquées ci-dessus. On constate que celles-ci donnent des résultats assez proches puisque la variation relative est de l'ordre de 8 %.

L'aire spécifique **S- AO_2** des électrodes de **N-NTC** peut être calculée de plusieurs manières, en utilisant la masse totale de matière déposée, ou éventuellement corrigée de la quantité de fer déterminée après la mesure électrochimique. De plus, selon les analyses par spectrométrie de photoélectrons X (chapitre IV), les **N-NTC** contiennent 4,43 % d'azote en

masse, nous pouvons donc également calculer $S\text{-AO}_2$ par rapport à la teneur en azote dans le système.

$$S\text{-AO}_2 = \frac{\text{AO}_2}{\text{Masse totale de matière déposée (corrigé par la quantité de fer éliminée)}} \quad (\text{III-1})$$

L'aire spécifique est déterminée systématiquement sur les deux collections des électrodes de **N-NTC** réalisées sur les deux types de support poreux ; cette valeur est exprimée cette fois, en m² par gramme de **N-NTC** (la masse des **N-NTC** est corrigée avec la teneur de fer) ou en m²/g d'azote.

III.III. Variations de $S\text{-AO}_2$ et de n en fonction du chargement en catalyseur sur les structures à base de N-NTC : résultats et discussion

Les valeurs de n et $S\text{-AO}_2$ sont tracées en fonction de la densité surfacique de **N-NTC** pour les deux types de supports feutre standard et feutre+micro-poreux (Figure III-23).

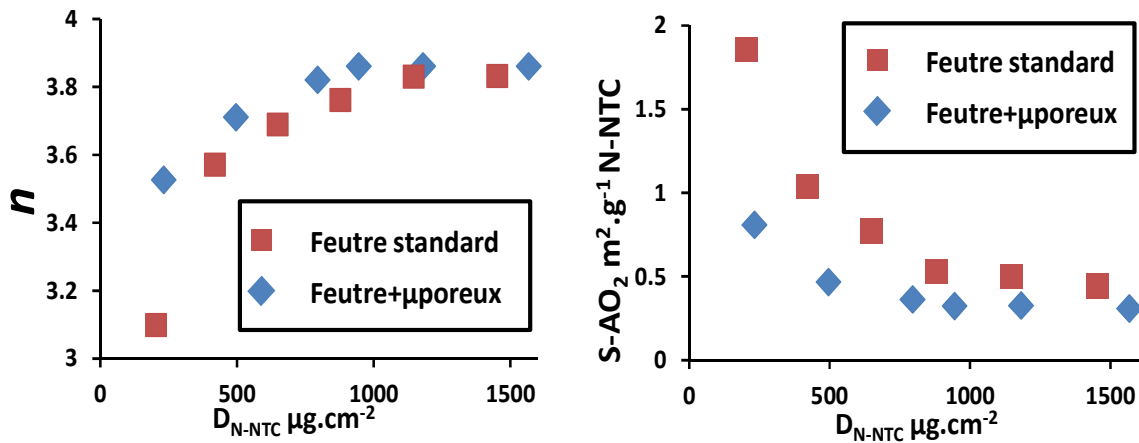


Figure III-23 : Evolution de n et $S\text{-AO}_2$ en fonction de la densité surfacique de **N-NTC** pour les deux collections des électrodes réalisées sur les deux types de support, poreux feutre standard et feutre+micro-poreux (la masse des **N-NTC** est corrigée par la teneur de fer).

On peut noter tout d'abord que les tendances observées sont dans les deux cas exactement les mêmes que pour les structures modèles à base de **Pt/NTC** (chapitre II). La valeur de n augmente avec la densité de catalyseur, tandis que la valeur de **S-AO₂** diminue pour atteindre une valeur plateau indépendante du chargement en catalyseur au-delà d'un chargement critique. Ces résultats suggèrent donc que tout comme pour le platine, des valeurs caractéristiques de n et de **S-AO₂** peuvent être établies pour des électrocatalyseurs non-nobles tels que les nanotubes azotés. L'existence d'un seuil critique a été relié à des effets de rugosité du support (voir chapitre II) qui conduisent au fait que la densité volumique moyenne des couches est bien définie seulement à partir d'une certaine quantité de matière déposée. Les deux types de supports feutre standard et feutre+micro-poreux, présentent des rugosités différentes, le deuxième type de support étant moins rugueux que le premier. Si la valeur de **S-AO₂-plateau** apparaît légèrement plus élevée sur feutre standard que sur support feutre+micro-poreux, nous pouvons faire l'hypothèse que pour le feutre standards, du fait d'une rugosité plus importante du support, la densité volumique des sites actifs effective est plus faible que celle calculée à partir de l'épaisseur moyenne de la couche active. Cet effet est également visible en dehors de la zone de chargement dans laquelle **S-AO₂** est constante. Pour une densité de matière similaire, la valeur de **S-AO₂** est moins éloignée de la valeur plateau dans le second cas (feutre+micro-poreux), ceci alors que les écarts observés pour chacun des systèmes ne se justifient pas par les différences observées sur la valeur de n (rappelons que si n diminue la valeur de **S-AO₂** augmente). Les valeurs caractéristiques du système étudié sont donc probablement celles enregistrées sur le support feutre+micro-poreux. Enfin, il faut noter que la valeur maximale de n observée pour les structures à base de **N-NTC** est de 3,85 elle est plus éloignée de 4 électrons comparée à ce que nous avons observé pour toutes les structures modèles à base de platine.

La figure ci-dessous (Figure III-24) montre l'évolution de n et de **S-AO₂** sur le support feutre+micro-poreux, **S-AO₂** étant rapporté à la masse de **N-NTC** (la masse de **N-NTC** est corrigée par la teneur en fer) ou à la masse d'azote calculée à partir de la teneur en azote déterminée par l'analyse XPS. On obtient respectivement des valeurs de **S-AO₂-plateau** de $\approx 0,33 \text{ m}^2/\text{g}$ de **N-NTC** et $\approx 7 \text{ m}^2/\text{g}$ d'azote. Concernant la valeur de **S-AO₂** exprimée en m^2/g d'azote, il faut ici préciser que l'on ne connaît pas en réalité l'accessibilité

« électrochimique » des sites azotés détectés par les différentes méthodes d'analyses qui peuvent être mises en œuvre (XPS, analyse par microsonde nucléaire, voir chapitre IV page 158). Il semble donc plus adapté d'exprimer le paramètre $S-AO_2$ en fonction de la masse de **N-NTC** éventuellement corrigée de la teneur en fer.

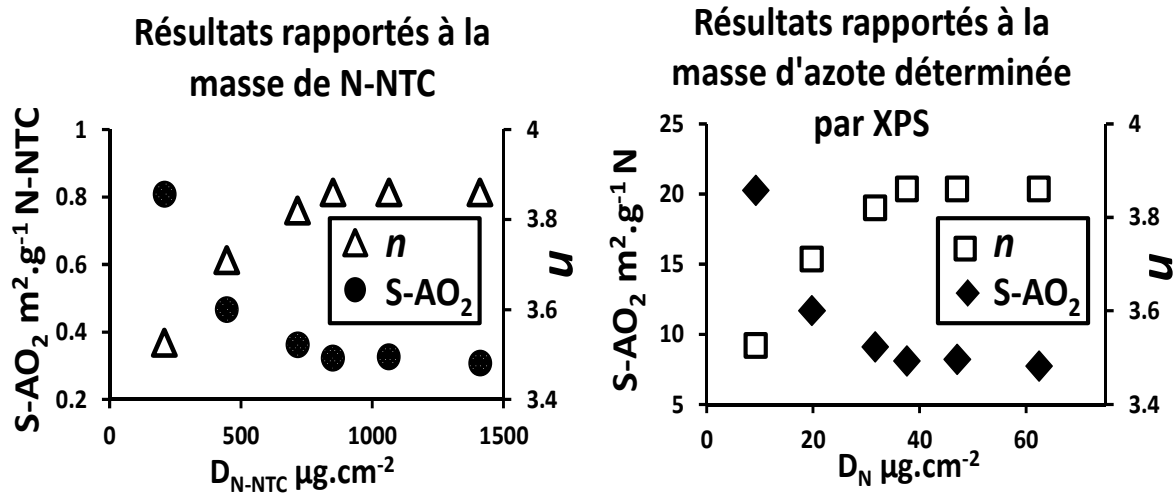


Figure III-24 : Evolution de la valeur de n et $S-AO_2$ exprimé en m²/g de **N-NTC** ou en m²/g d'azote en fonction de la densité surfacique de **N-NTC** ou de la densité d'azote (μg N/cm²). (la masse de **N-NTC** est corrigée par la teneur de fer ; support : feutre+micro-poreux)

A l'aide des mesures d'épaisseur on peut enfin calculer les cm² d'aire AO_2 par centimètre cube de couche active ainsi qu'une valeur spécifique prenant en compte la teneur en azote dans les **N-NTC** (la méthode de calcul a été présentée en page 114). Nous calculons ainsi une valeur de 354 cm²/cm³ de couche active et en prenant en compte la teneur en azote déterminée par XPS nous obtenons une valeur de 2.67 x10⁶ cm²/cm³/g d'azote. Enfin, comme pour le système à base de **NP/NTC**, on peut noter que les évolutions observées pour le paramètre $S-AO_2$ en fonction de la densité surfacique de **N-NTC** ou de la densité d'azote (μg N/cm²) ne montrent pas de corrélation avec celles observées pour la valeur du coefficient de transfert α (Figure III-25).

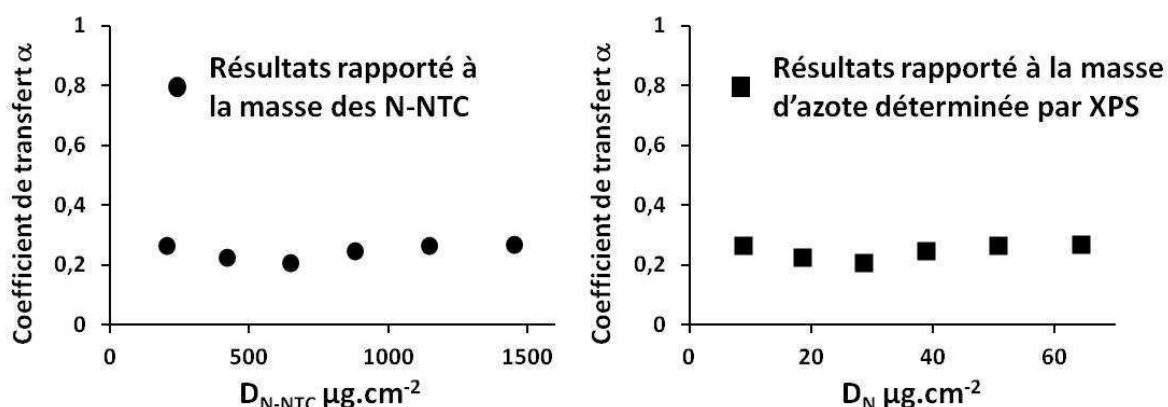
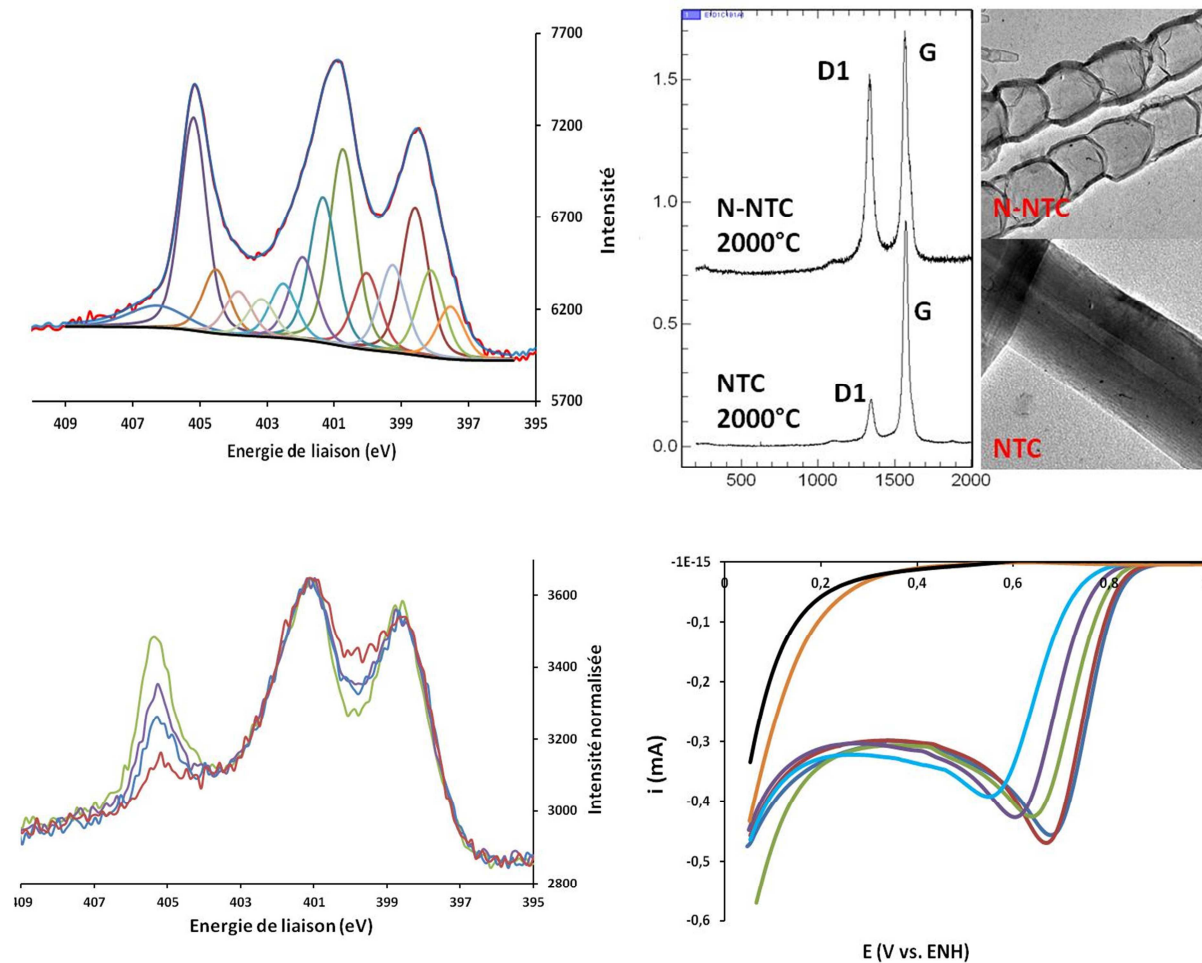


Figure III-25 : Evolution de la valeur du coefficient de transfert α en fonction de la densité surfacique de **N-NTC** ou de la densité d'**azote** ($\mu g N.cm^{-2}$) pour des électrodes réalisées sur support feutre+micro-poreux. La masse de **N-NTC** est corrigée par la teneur de fer.

III.III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des collections d'électrodes à base de **N-NTC** réalisées sur deux types de supports poreux. Les mêmes méthodes de caractérisation (n et **S- AO_2**) établies grâce aux systèmes modèles de **NP/NTC** ont été utilisées pour caractériser les électrodes de **N-NTC**. Les tendances observées pour ces deux paramètres en fonction du chargement en catalyseur dans les électrodes poreuses sont exactement les mêmes que celles obtenues pour les électrodes modèles. Ceci suggère que les paramètres caractéristiques que sont la sélectivité (au-dessus de la densité critique de chargement en catalyseur) et les aires **AO_2** par unité de volume de couche active (ramenée ou non à la quantité de catalyseur), peuvent être utilisés pour caractériser des électrodes poreuses ne comportant pas de platine.

Chapitre IV. Nanotubes de carbone azotés : composition chimique, structure et corrélation type d'azote/réduction de O₂



IV. Nanotubes de carbone azotés : composition chimique, structure et corrélation type d'azote/réduction de O₂.

Dans ce chapitre, nous caractérisons les **N-NTC** en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X et la spectroscopie Raman. Ces études sont menées sur les **N-NTC** bruts (issus de la synthèse) et sur les mêmes objets traités thermiquement sous argon. Ces traitements, qui sont par la suite couplés à de mesures électrochimiques, sont menés afin de tenter d'éclaircir l'origine de la réponse en réduction de O₂, en particulier vis-à-vis des différents types de site azotés présents dans la structure des **N-NTC**.

IV.1. Caractérisations XPS : composition chimique des N-NTC

Les mesures XPS ont été effectuées à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines par Jacky Vigneron sur un appareil Thermo-VG K-Alpha. L'analyse XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons générés par l'irradiation d'un matériau par des rayons X monochromatiques. On déduit de cette énergie cinétique l'énergie de liaison des niveaux de cœur des atomes. Cette technique d'analyse permet de ainsi de déterminer :

- La nature des atomes constituant le matériau analysé
- L'environnement chimique d'un atome donné en analysant les déplacements des pics associés à un électron de cœur donné
- La composition chimique du matériau analysé.

L'appareil que nous avons utilisé possède une source monochromatique de rayons X correspondant à la raie K α de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). La profondeur d'analyse de l'XPS dépend du libre parcours moyen inélastique effectif des photoélectrons, de l'énergie du rayonnement X incident et de l'énergie des photoélectrons considérés. Pour des énergies cinétiques de 50 à 800 eV, la littérature rapporte des valeurs de 0,5 nm à 2 nm^{(106) (107) (108)}. Cependant, la profondeur d'analyse de l'XPS effective reste difficile à déterminer⁽¹⁰⁹⁾. Pour éclaircir cet aspect, nous verrons dans ce chapitre la comparaison d'analyses quantitatives obtenues par différentes techniques (XPS, fluorescence X, analyse par réaction nucléaire).

La caractérisation des nanotubes de carbone azotés par XPS a été effectuée directement sur les électrodes poreuses à base de **N-NTC**. Mais pour ne pas être gêné par les signaux XPS venant du carbone et de la faible quantité d'azote des fibres constituant le feutre, nous déposons d'abord une couche d'or (~300 nm d'épaisseur) sur le feutre de carbone par évaporation sous vide, puis nous filtrons la dispersion de **N-NTC** sur les feutres ainsi traités pour former la couche active (Figure IV-1).

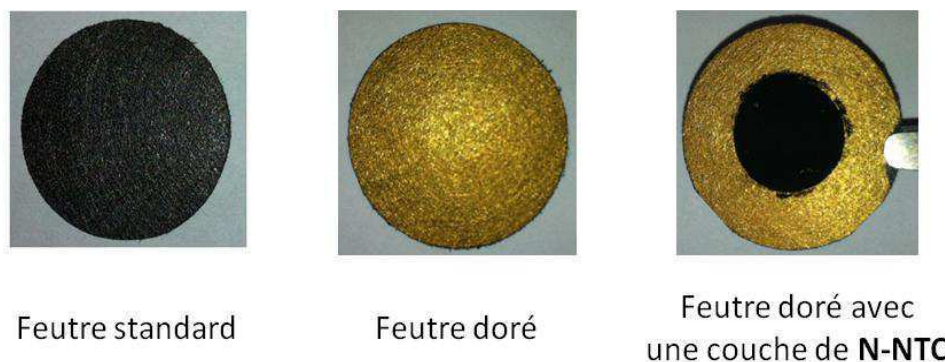


Figure IV-1 : Photos d'un feutre de carbone standard, d'un même feutre après dépôt d'une couche d'or de 300 nm, puis du même feutre après dépôt d'une couche de **N-NTC**.

IV.I.1. Analyse du signal XPS de l'azote N1s avant et après les traitements thermiques

IV.I.1.1. Analyse du signal XPS de l'azote N1s dans les N-NTC bruts

L'étude XPS des **N-NTC** est d'abord effectuée sur les **N-NTC** non recuits. Le spectre enregistré (Figure IV-2) montre que notre échantillon présente trois maximums d'intensité centrés sur les énergies suivantes à plus ou moins 0,01 eV : 398,48 ; 401,01 et 405,06 eV. L'asymétrie de ces trois maximums d'intensité (marquée par la présence d'épaulements) suggère que chaque structure contient plusieurs types d'azote.

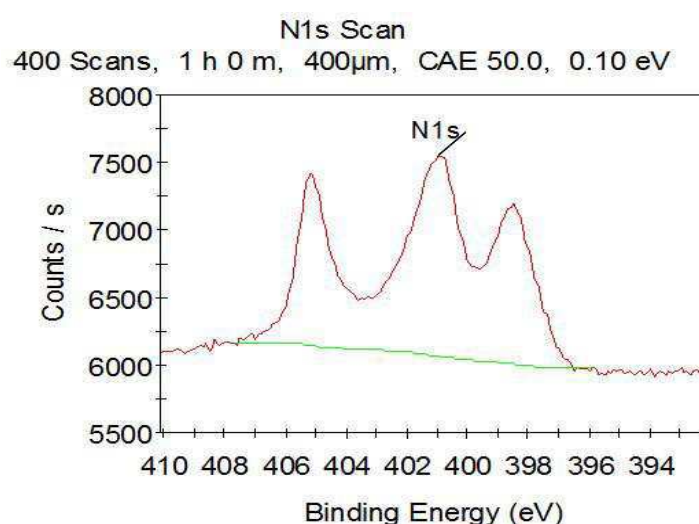


Figure IV-2 : Spectre XPS du signal d'azote N1s des **N-NTC**.

L'identification des types d'azote contenus dans les matériaux de carbone azoté reste un sujet très complexe. En fait, la déconvolution (ajustement) du spectre repose sur les « contraintes » que l'on impose : largeur à mi-hauteur (notée FWHM, pour Full Width at Half Maximum), et la ligne de base. Dans la plupart des articles présentant la déconvolution des spectres XPS de structures à base de carbone azotés ou de structures carbonées incorporant de l'azote (Figure IV-3), les contraintes imposées sur les déconvolutions sont rarement rapportées de manière claire et précise et les largeurs à mi-hauteur se situent en général entre 2 eV et 1,2 eV ^{(60) (67) (110) (111)}.

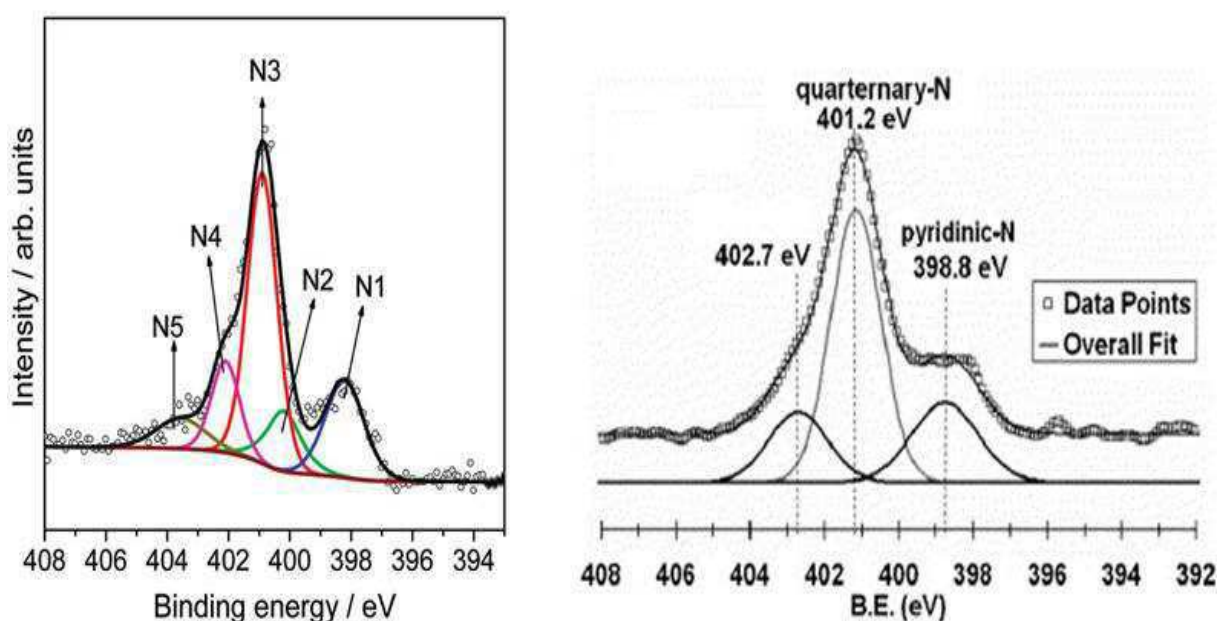


Figure IV-3 : Exemples de déconvolution de spectres XPS de l'azote N1s issus de la littérature : à gauche, nanotubes de carbone azotés, la FWHM utilisée est de 1,2 eV ⁽⁶⁰⁾, à droite, structure carbonée incorporant de l'azote, la FWHM utilisée est \approx 2 eV ⁽¹¹²⁾.

La Figure IV-3 illustre clairement que le nombre de types de sites azotés dépend logiquement de la largeur à mi-hauteur utilisée pour la déconvolution. La majeure partie des publications issues de la littérature décrivent cinq types d'azote dont la nature est illustrée sur la Figure IV-4 :

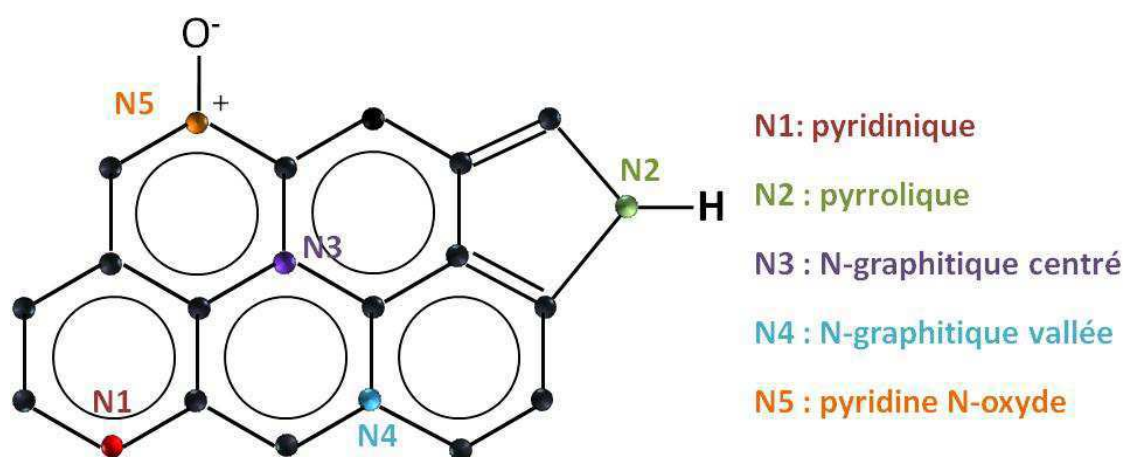


Figure IV-4: Schéma de chaque type d'azote inséré dans le réseau graphitique du carbone.

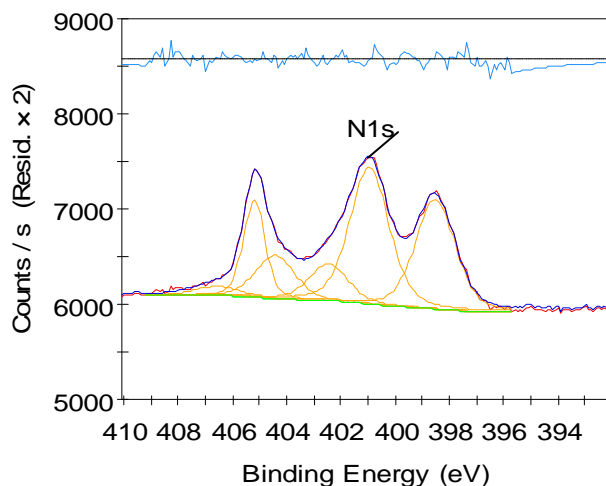
Nous indiquons ci-dessous les énergies de liaison des électrons de l'azote N1s décrits sur la Figure IV-4. Ces attributions, reprises pour le cas des nanotubes azotés, découlent en fait de travaux menés sur des composés organiques azotés modèles ou des charbons, bruts et/ou traités thermiquement ^{(62) (113)}.

L'azote N1 ($\approx 398,4$ eV) est attribué à l'azote pyridinique, N2 ($\approx 400,1$ eV) est attribué à l'azote pyrrolique ^{(62) (69)}.

L'azote N3 ($\approx 401,0$ eV) est attribué à de l'azote dit «graphitique centré» tandis que l'azote N4 ($402,2$ eV) est nommé azote « graphitique vallée » ⁽⁶²⁾.

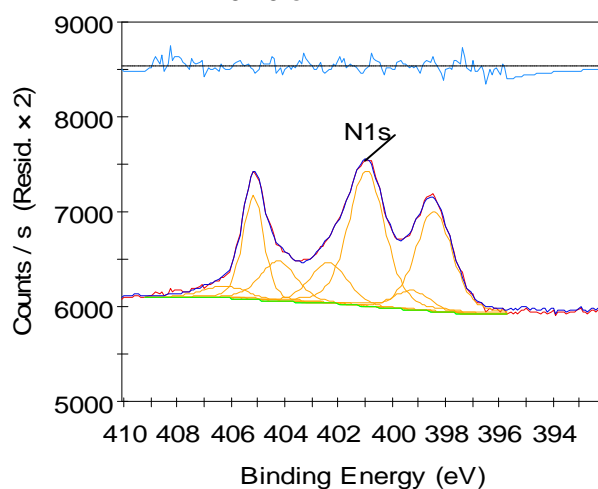
L'azote N5 est situé dans une zone d'énergie (403-405 eV) attribuée fréquemment à des espèces azotées oxydées souvent répertoriées en tant que pyridine N-oxyde ^{(62) (64)}. Cependant cette attribution n'apparaît finalement pas très claire d'après la littérature.

La Figure IV-5 montre plusieurs déconvolutions du spectre XPS N1s des **N-NTC** présenté sur la Figure IV-2. Ces déconvolutions correspondent à des conditions de contraintes différentes indiquées à côté de chaque spectre.



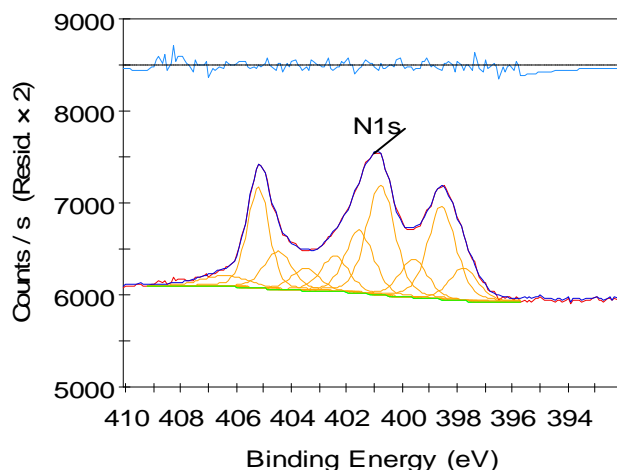
Contraintes de l'ajustement
de la FWHM: **0,5- 2 eV**

FWHM issue de la contrainte : **1,71 eV**
Nombre de pic N1s résultant : **6 pics**



Contraintes de l'ajustement
de la FWHM: **0,5- 1,7 eV**

FWHM issue de la contrainte : **1,61 eV**
Nombre de pic N1s résultant : **7 pics**



Contraintes de l'ajustement
de la FWHM: **0,7- 1,2 eV**

FWHM issue de la contrainte : **1,2 eV**
Nombre de pic N1s résultant : **10 pics**

Figure IV-5 : Déconvolutions du spectre N1s des **N-NTC** dans les différentes conditions de contraintes indiquées sur la figure avec la largeur à mi-hauteur issues de celles-ci, et nombre de composantes N1s en résultant. Pour tous les spectres le pic situé vers 405 eV de forte intensité contraint entre 0,9 et 0,95 eV. La contribution de faible intensité à plus haute énergie est contrainte entre 0,5 et 2 eV et possède une FWHM de 2 eV (voir texte).

Avant de commenter les déconvolutions rapportées ci-dessus nous devons préciser les conditions particulières d'ajustement concernant, d'une part la faible contribution apparaissant à plus haute énergie ($\approx 406,5$ eV) et d'autre part de forte intensité située vers 405 eV :

La contribution située vers 406,5 eV est toujours ajustée avec une contrainte faible de FWHM (0,5-2eV) et ressort de manière générale avec une valeur de 2 eV. Nous supposons que cette structure est reliée au résidu de catalyseur de croissance des nanotubes à base de fer. En effet, la littérature attribue cette énergie de liaison élevée à l'atome d'azote de l'ion nitrate ⁽¹¹⁴⁾. A l'issue de la croissance des **N-NTC** en présence d'ammoniac, les nanoparticules de catalyseur de croissance à base de fer sont susceptibles de contenir du carbone (carbure de fer) et de l'azote (phase nitrurée). Dans le fer nitruré, l'énergie de liaison de l'azote N1s est située vers 397,5 eV ^{(114) (115)}. L'oxydation progressive de ces phases nitrures peut conduire à la formation de phases intermédiaires (oxy-nitrures) et au final à la formation de nitrates dont le signal N1s d'azote est rapportée à 406,4 eV ⁽¹¹⁴⁾.

Concernant la contribution de forte intensité située à haute énergie, l'allure générale du spectre expérimental montre que ce maximum d'intensité situé à 405,06 eV possède clairement une largeur à mi-hauteur qui est inférieure à celles des deux autres maximums d'intensités. Ceci nous oblige à imposer lors de l'ajustement une contribution vers 405 eV en choisissant une forte contrainte de FWHM située entre 0,9 et 0,95 eV. Il existe en fait quelques publications qui mentionnent la présence, dans les nanotubes de carbone azotés synthétisés par CVD catalytique, d'azote moléculaire ^{(67) (116) (117) (118)}, dont l'énergie de liaison des électrons N1s est située à 405,2 eV. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que la contribution que nous observons vers 405 eV correspond à de l'azote moléculaire piégé (Figure IV-6) dans la structure des nanotubes de carbone azotés (parois et cœur central).

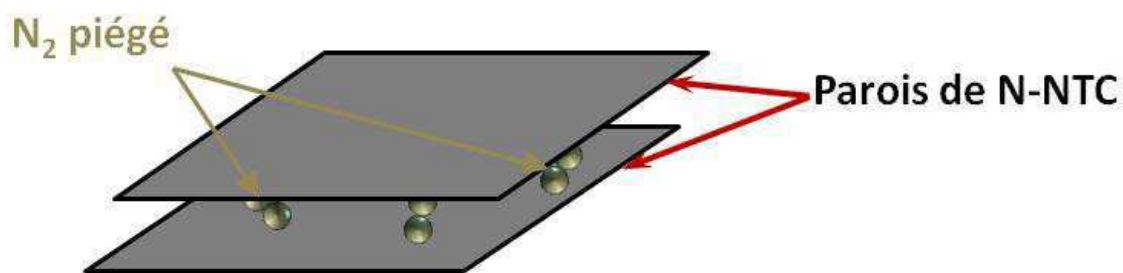


Figure IV-6 : Schéma de l'azote moléculaire piégé dans la structure des N-NTC.

On peut noter finalement que pour tous nos ajustements, la contrainte de FWHM imposée pour l'azote moléculaire (0,9-0,95 eV) conduit à une FWHM pratiquement identique à celle mesurée expérimentalement en XPS par Hedman *et al.*⁽¹¹⁹⁾ sur de l'azote moléculaire en phase vapeur (0,9 eV).

Nous pouvons maintenant revenir sur le résultat des déconvolutions rapportées sur la Figure IV-5. Les conditions d'ajustements successivement utilisées imposent d'une part une gamme d'énergie donnée pour la variation de la FWHM et d'autre part le fait que tous les pics d'ajustement (excepté ceux mentionnés ci-dessus à 406,5 et 405,06 eV) ont la même valeur de FWHM. Ainsi ces résultats illustrent la difficulté de la déconvolution elle-même qui selon les contraintes imposées conduit à un nombre de composantes N1s qui va ici de 4 à 8 (excepté les deux pics mentionnés ci-dessus à 406,5 et 405,06 eV).

Par l'analyse XPS, nous allons tenter ici de relier la réponse électrochimique des électrodes à base de **N-NTC** vis-à-vis de la réduction de O₂ à la nature des types d'azote présents dans les **N-NTC**, tels qu'ils sont attribués dans la littérature. Dans ce but, nous allons traiter les **N-NTC** thermiquement à différentes températures sous gaz neutre, afin de tenter d'éliminer certains types d'azote sélectivement. L'XPS est utilisé pour suivre l'impact du traitement thermique sur les différents types d'azote. Dans le but de simplifier l'analyse des résultats et de contourner la difficulté posée par la déconvolution des spectres XPS, nous avons à ce stade, choisi de traiter ceux-ci de la manière suivante : nous allons uniquement considérer l'évolution des trois maximums d'intensités centrées sur 405,06 ; 401,01 et 398,48 eV qui sont respectivement noté h1, h2 et h3 (Figure IV-7). Ces maximums sont

assimilés respectivement aux types d'azotes suivants : azote moléculaire, graphitique et pyridinique.

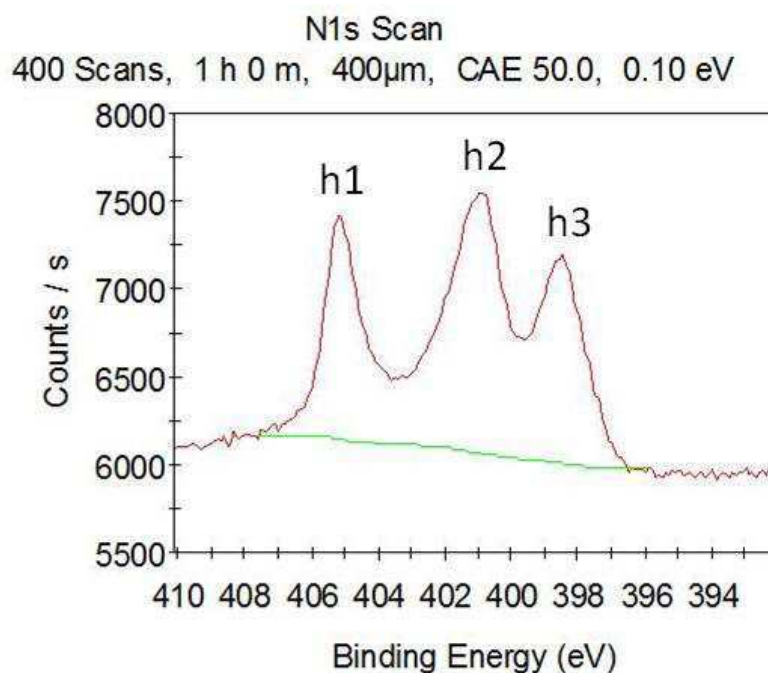


Figure IV-7 : Attribution des maximums d'intensité h1, h2 et h3 de la structure des électrons N1s dans les **N-NTC**.

Cette manière de considérer les spectres XPS et de décrire les types d'azotes est par exemple analogue à celle utilisée par Choi *et al.* ⁽⁷⁵⁾, qui fait des études sur des nanotubes azotés synthétisés à partir de phthalocyanine de fer. Nous reviendrons plus loin sur les aspects associés à la déconvolution proprement dite des spectres N1s.

IV.I.1.2. Analyse du signal XPS de l'azote N1s dans les **N-NTC** traités thermiquement

Les **N-NTC** sont traités thermiquement à différentes températures dans une atmosphère d'Argon pendant deux heures. Les températures choisies s'étendent en général de 800 à 2000°C. On peut d'ores et déjà indiquer que les traitements thermiques ne détruisent pas la structure « bambou » initiale des **N-NTC** même lorsque la température atteint 2000°C. Ceci est clairement observé en microscopie électronique en transmission (Figure IV-8).

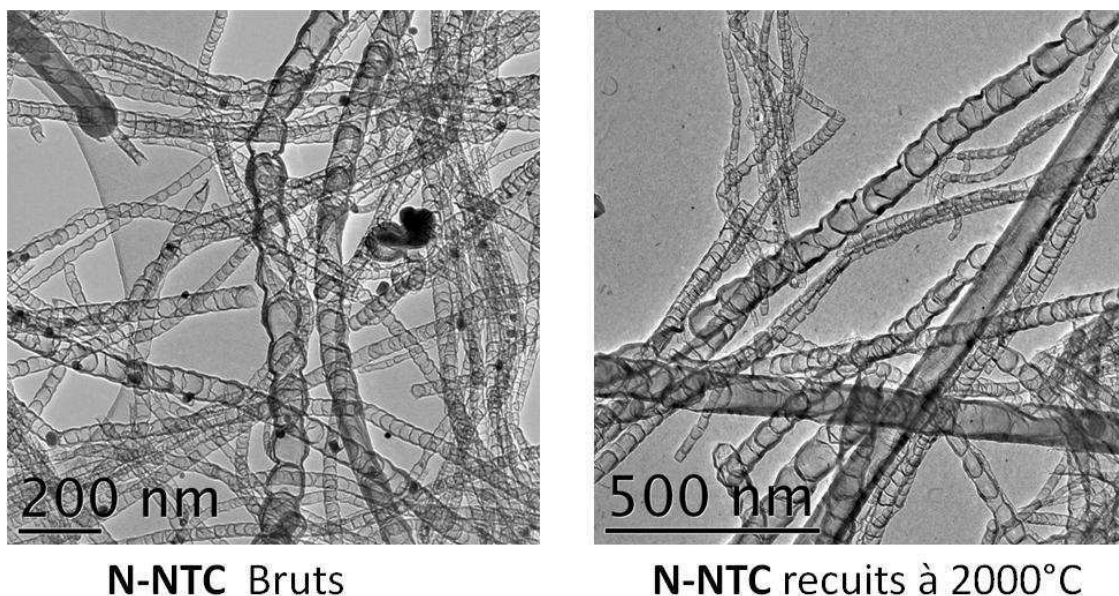


Figure IV-8 : Image MET des **N-NTC** bruts et traités à 2000°C.

Cependant, selon les images MET enregistrées à fort grossissement, nous constatons un changement de structure dans les parois des **N-NTC** (Figure IV-9). Pour les **N-NTC** non traités, les feuillets de la paroi des **N-NTC** montrent une structure de plans graphitiques assez désordonnée alors qu'après le recuit à 2000°C, on obtient des structures de plans très parallèles et bien cristallisés, qui indiquent une forte graphitisation du carbone.

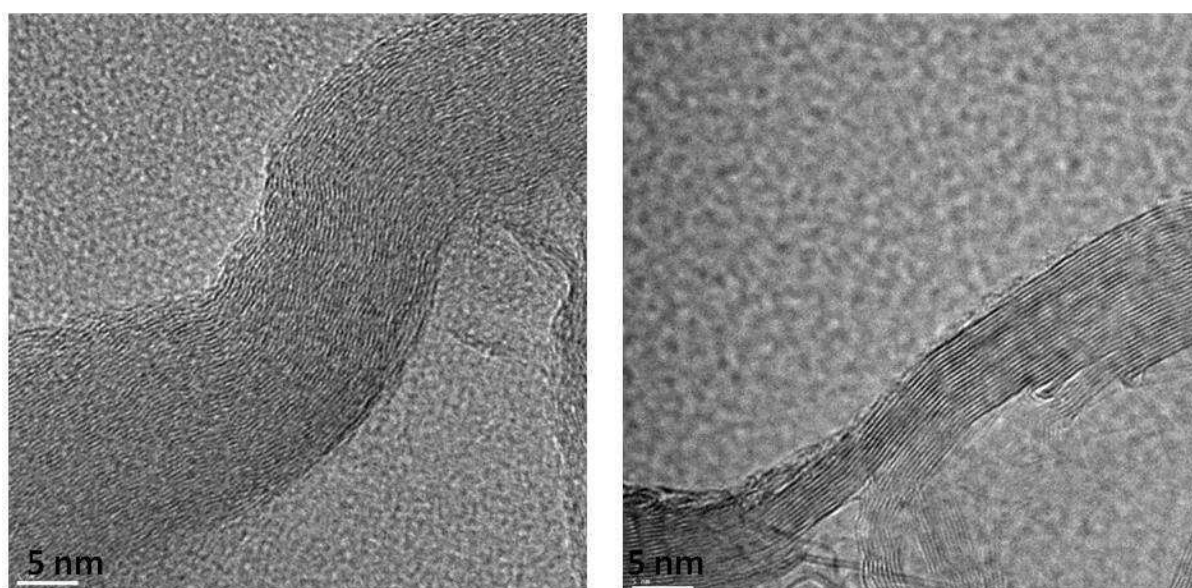


Figure IV-9 : Images METHR des parois des **N-NTC** bruts (gauche) et traités à 2000°C (droite) (J.N. Rouzaud ENS Paris).

IV. Nanotubes de carbone azotés : composition chimique, structure et corrélation type d'azote/réduction de O₂

Les poudres traitées thermiquement sont dispersées dans l'isopropanol, puis les dispersions sont utilisées pour réaliser des électrodes poreuses sur feutre muni d'un dépôt d'or permettant l'analyse XPS (ou sans dépôt d'or pour la mesure électrochimique). La Figure IV-10 montre les spectres XPS N1s des **N-NTC** bruts et traités thermiquement à différentes températures. Nous observons que les structures h1, h2 et h3 présentent une stabilité thermique différente.

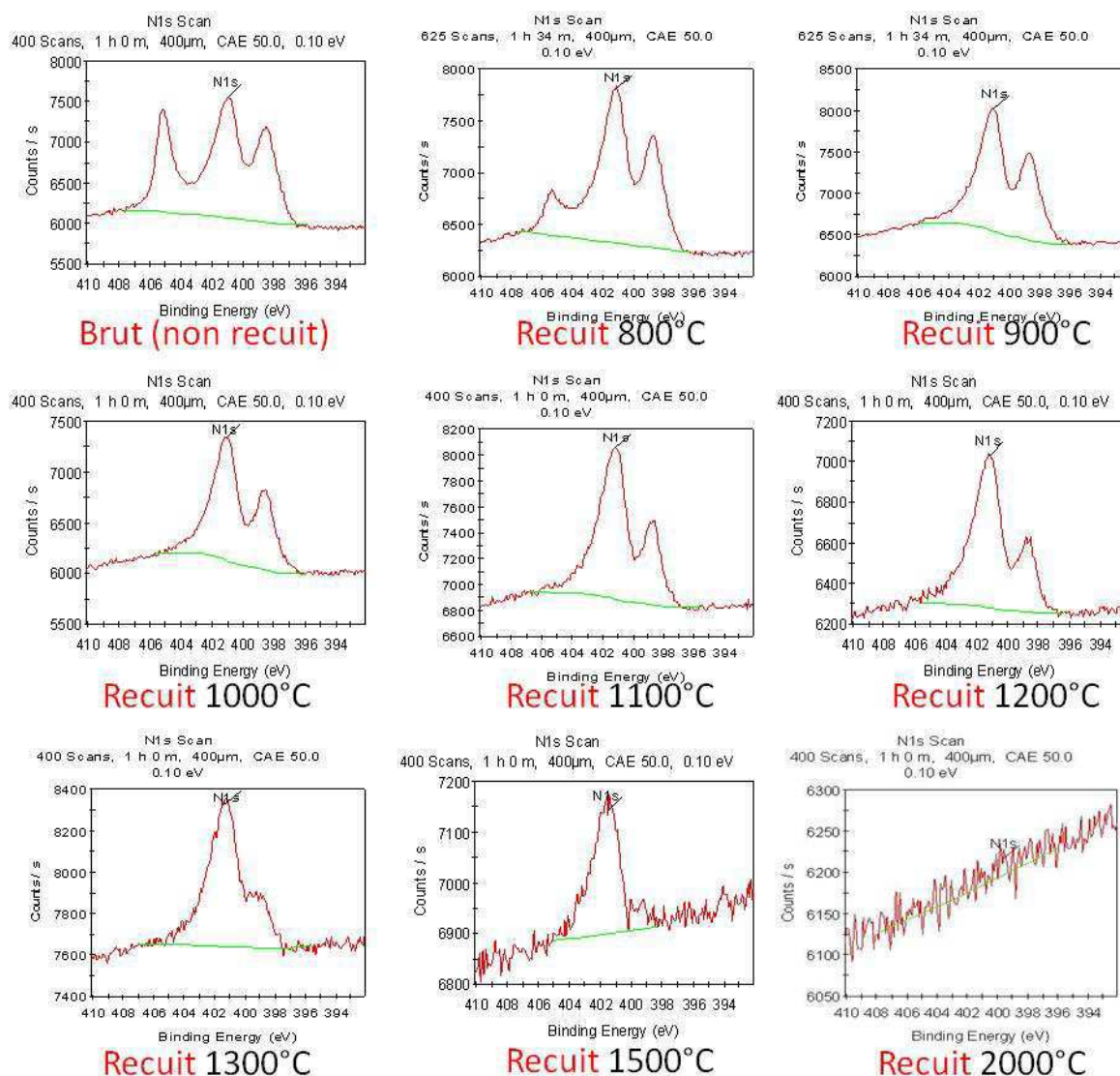


Figure IV-10 : Spectres XPS du signal d'azote N1s des **N-NTC** bruts et recuits à différentes températures.

Nous pouvons exploiter ces spectres en traçant l'intensité des maximums h1, h2 et h3 en fonction de la température de traitement (Figure IV-11).

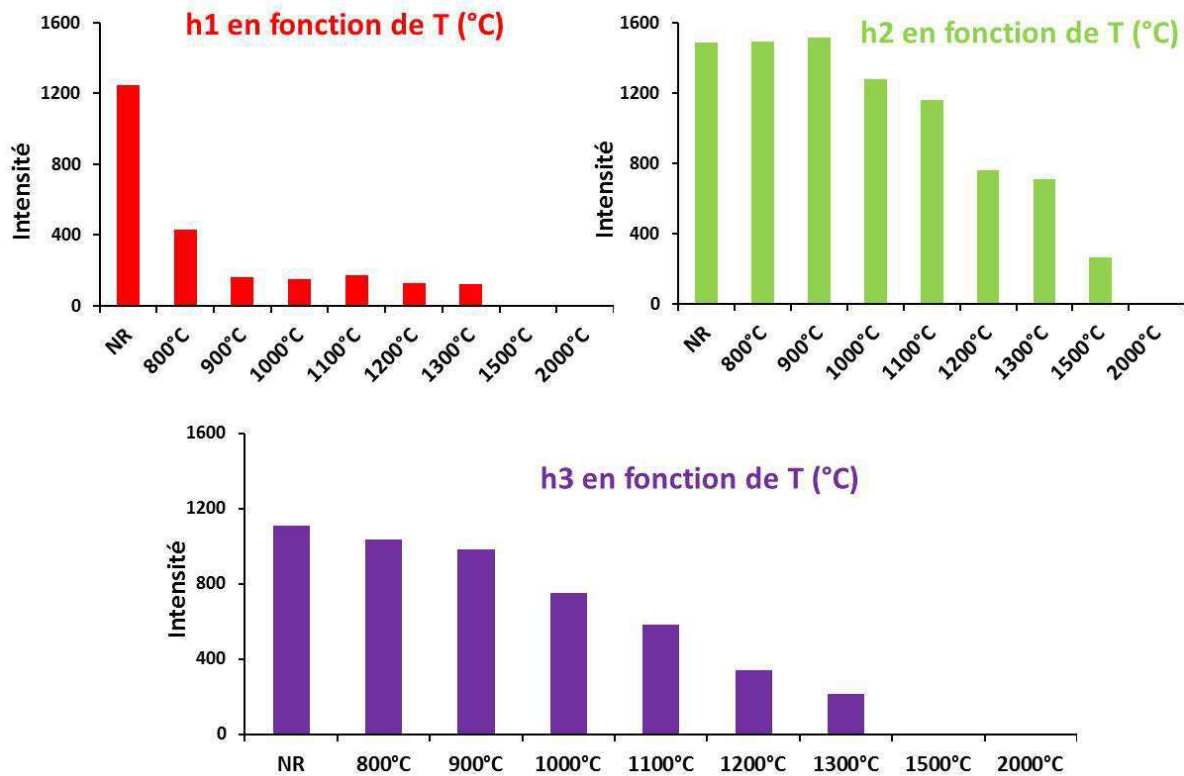


Figure IV-11 : Evolution des maximums d'intensités h1, h2 et h3 en fonction de la température du traitement thermique des **N-NTC** (NR : non recuit).

Nous observons que l'intensité de h1 diminue beaucoup après le traitement à 800°C. La chute de l'intensité de h1 est vraisemblablement due à la libération de l'azote moléculaire piégé dans la structure des **N-NTC**. Ce résultat est conforme à celui rapporté par Choi *et al.* ⁽⁶⁷⁾ qui observent la diminution du pic attribué à l'azote moléculaire dès la température de 230°C dans des conditions de vide secondaire ($< 10^{-8}$ Torr). A 900°C pour 2 heures de traitement, la structure h1 n'est plus discernable, mais nous pouvons toujours mesurer une faible intensité à 405 eV qui explique la valeur non nulle de l'intensité rapportée au-dessus de 900°C (Figure IV-11 en haut à gauche). Mais cette intensité correspond probablement à des espèces azotées oxydées dont la littérature indique que l'énergie de liaison est située dans la gamme 403-405 eV.

On observe que l'intensité du maximum h2 reste constante jusqu'à 900°C. Quand la température atteint 1000°C, elle commence à diminuer progressivement jusqu'à 1100°C. A 1200°C, la diminution de h2 s'accroît, puis évolue peu quand on atteint 1300°C. En revanche à 1500°C, on observe à nouveau une diminution importante de cette structure assimilée aux sites de type graphitique. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'azote de type graphitique se présente à différentes positions du réseau graphitique de carbone (centré et vallée). Par ailleurs, Choi *et al.* ⁽¹¹⁶⁾ ont rapporté que les sites d'azote situés près de la surface des **N-NTC** sont moins stables que ceux qui sont situés plus profondément dans la paroi multi feuillets des **N-NTC**. On peut donc imaginer que les sites qui restent présents à 1500°C ne se situent pas à la surface des **N-NTC** (feuille externe), elles sont probablement dans la partie interne des parois des **N-NTC**, qui sont encore accessibles à l'analyse XPS. Fujisawa *et al.* ⁽¹²⁰⁾ rapportent des expériences de traitements thermiques à des températures de 1000°C, 1500°C, 1800°C et 2000°C ; ils indiquent qu'à 1500°C, le signal XPS N1s est réduit à un seul pic de faible intensité qui est situé à 401 eV, ce résultat est identique à celui que nous obtenons.

Concernant l'intensité du maximum h3, nous constatons qu'elle diminue légèrement après le traitement à 800 et 900°C. Puis au-dessus de 900°C, la décomposition de l'azote pyridinique (et/ou de l'azote pyrrolique) devient plus rapide. Le maximum h3 disparaît après le traitement à 1500°C. Plusieurs articles concernant des **N-NTC** ⁽⁶⁹⁾ ou des résidus obtenus par traitement thermique de composés organiques à base d'azote et de carbone ⁽¹¹³⁾ ont rapporté qu'après un traitement thermique réalisé en dessous de 1000°C, l'azote pyridinique et l'azote pyrrolique se transforment en azote graphitique. Sharifi *et al.* ont rapporté que ce phénomène commence vers 500°C. Des traitements thermiques supplémentaires ont donc été effectués sur nos **N-NTC** sous Argon à plus basses températures (400°C, 500°C et 600°C) pendant 8 heures. Sur la Figure IV-12, nous observons seulement la diminution de l'intensité de h1 qui est due à l'élimination de l'azote moléculaire ici observée dès 400°C. Les variations d'intensités de h2 et h3 sont insignifiantes de même que le niveau du signal vers 400 eV qui correspondrait à l'azote pyrrolique. Nous n'observons donc pas, sur nos systèmes et dans nos conditions expérimentales, les évolutions mentionnées dans la littérature.

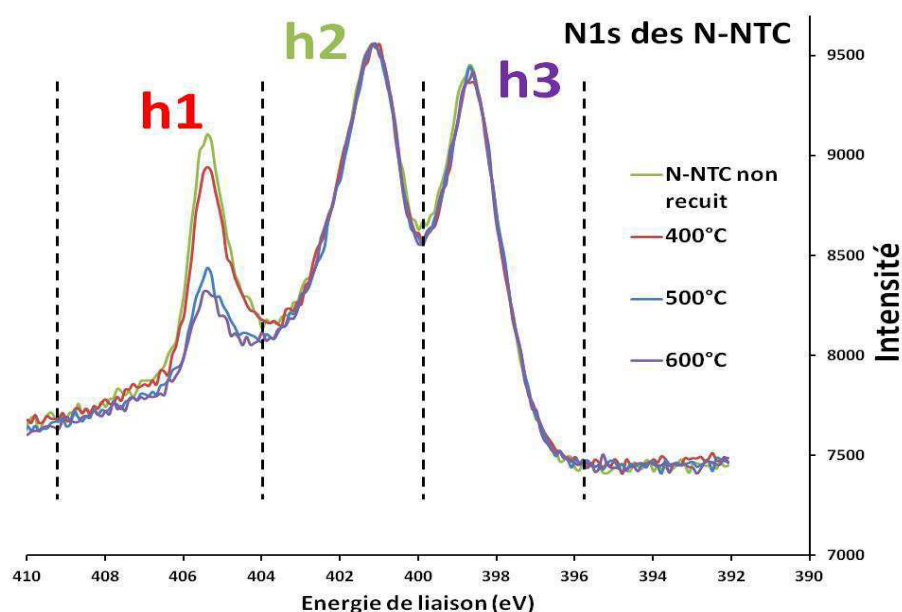


Figure IV-12 : Spectres XPS du signal d'azote N1s des **N-NTC** avant et après les traitements thermiques.

L'analyse XPS nous donne aussi une information sur l'évolution du pourcentage atomique d'azote en fonction de la température. Sur la Figure IV-13, nous observons que quand la température augmente, le pourcentage d'azote diminue de manière continue. Après le traitement à 2000°C, l'azote est totalement éliminé.

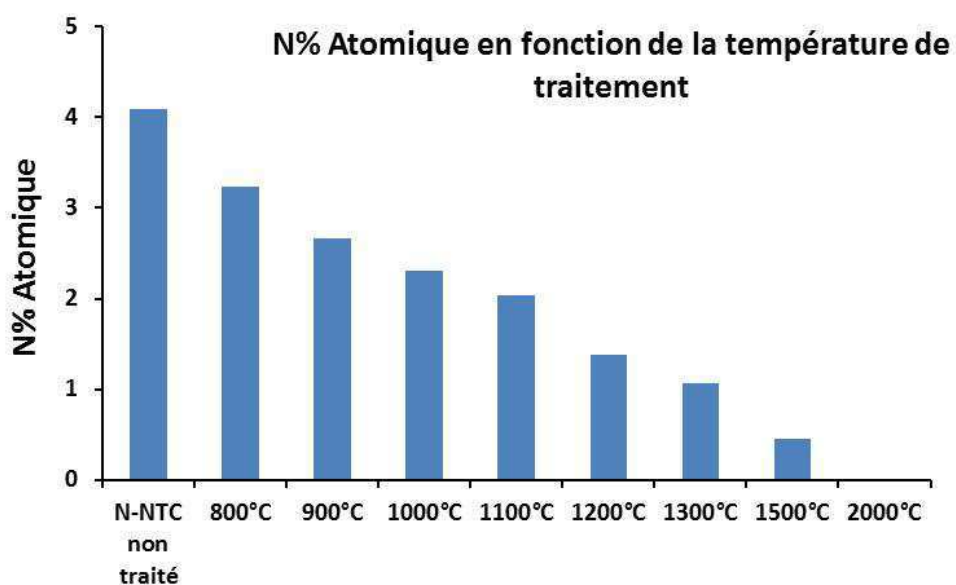


Figure IV-13 : Variation du pourcentage atomique d'azote restant en fonction de la température de traitement.

Rappelons que si la profondeur d'analyse effective de l'XPS est difficile à déterminer précisément, elle concerne néanmoins la surface de la matière analysée. Il est donc intéressant d'utiliser une autre méthode d'analyse qui puisse mesurer la quantité totale d'azote contenue dans les **N-NTC** et de comparer les résultats obtenus avec ceux par XPS. La méthode choisie est l'Analyse par Réaction Nucléaire (ARN) que nous ne détaillerons pas ici ^{(121) (122)}, qui est très sensible. La réaction utilisée dans ces expériences implique la transformation de l'azote 14N et azote 15N par irradiation à l'aide d'un faisceau d'atomes de deutérium, la particule détectée est un proton. Nous avons pu accéder à cette technique au Laboratoire d'Etude des Eléments Légers situé à Saclay (UMR CEA-CNRS 3299) ; elle a été mis en œuvre par H. Khodja. L'intérêt de cette méthode est ici qu'elle peut être utilisée directement sur les couches actives des électrodes poreuses et nécessite donc une faible quantité de matière. Dans la pratique, un dépôt de **N-NTC** bruts ou traités en température est filtré sur un feutre de carbone, puis la couche active poreuse est décollée du feutre (afin que l'analyse ne soit pas perturbée par le carbone et la faible quantité d'azote que celui-ci contient). Les couches sont placées dans un support qui est ensuite introduit dans la chambre d'analyse maintenue sous vide. Le Tableau IV-1 montre que la teneur en azote obtenue par l'analyse ARN est toujours supérieure à celle issue d'analyse XPS, ce qui est attendu.

Température de traitement (°C)	XPS (At%)	μsonde nucléaire (At%)	Rapport XPS/ARN
Brut	4,09	6	0,68
900	2,67	4,8	0,55
1200	1,38	2,8	0,49
1300	1,06	2,2	0,48
1500	0,45	0,75	0,6
2000	0,07	0,08	0,87

Tableau IV-1 : Résultats obtenus pour la teneur en azote par l'analyse XPS et l'analyse ARN.

Excepté pour l'échantillon brut, et les températures de 1500 et 2000°C, on constate que le rapport de la teneur en azote obtenue par XPS et ARN est proche de 50%. Sur

l'échantillon brut ce rapport est plus élevé, et comme nous savons que le traitement à 900°C n'altère que la quantité l'azote moléculaire, ceci pourrait indiquer que ce dernier est présent en plus grande quantité dans la partie externe des parois des **N-NTC** que dans le volume existant au centre des nanotubes. Pour les traitements à 1500°C et à 2000°C la mesure XPS devient moins précise et la valeur du rapport en azote déterminé par les deux techniques n'a peut-être plus de sens....

Nous avons analysé dans ce paragraphe l'évolution de la signature XPS N1s des nanotubes traités thermiquement. Cette analyse doit s'accompagner de celle du signal du carbone C1s qui est présentée dans le paragraphe suivant.

IV.1.2. Analyse du signal de carbone C1s avant et après les traitements thermiques

La Figure IV-14 présente le signal de carbone C1s des **N-NTC** bruts. Nous observons qu'il présente un pic asymétrique situé à 284,7 eV avec un épaulement voisin de 291 eV.

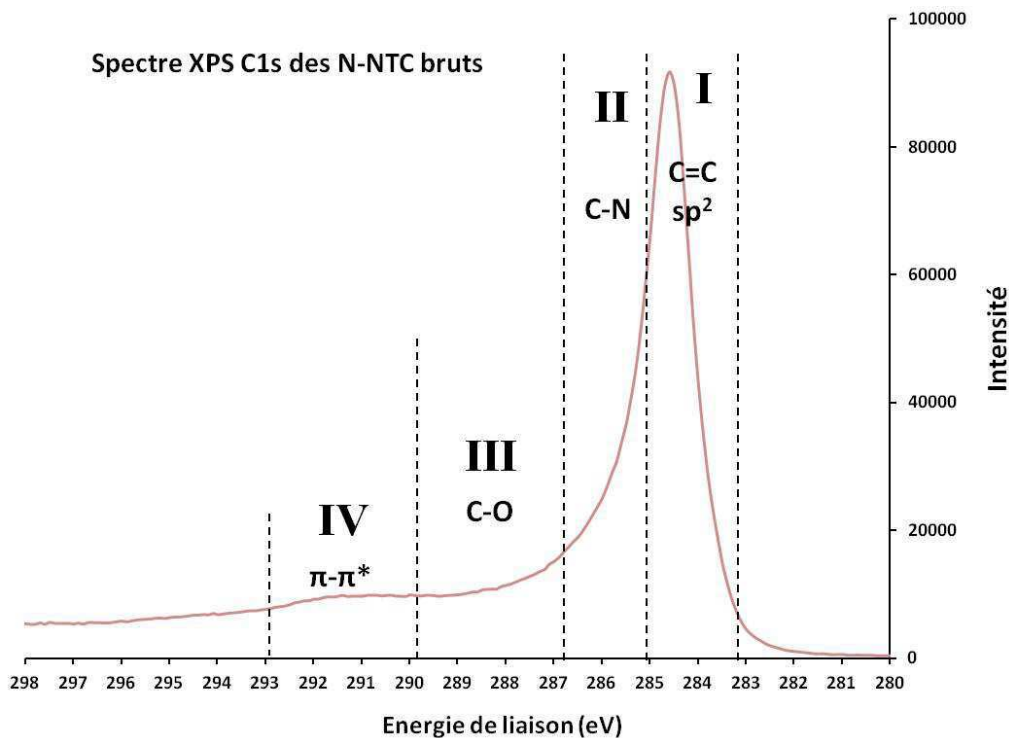


Figure IV-14 : Spectre XPS du signal de carbone C1s des **N-NTC** bruts.

La déconvolution du signal présente au fond les mêmes difficultés liées au choix des contraintes utilisées pour l'ajustement. L'analyse du signal XPS est donc ici conduite en définissant quatre zones d'énergie de liaison correspondant à différents environnements des atomes de carbone :

- La Zone I (centrée sur ≈ 284 eV) inclut à la fois des carbone de type sp^2 et sp^3 . Dans nos systèmes cette zone comprend évidemment essentiellement du carbone sp^2 .
- La Zone II (centrée sur ≈ 286 eV) est généralement attribuée à des atomes de carbone possédant dans leur environnement des atomes d'azote ⁽⁵⁹⁾ ⁽¹²³⁾.
- La Zone III (entre 287 et 290 eV), correspond à des atomes de carbone possédant un environnement d'atomes d'oxygène (C-O, >C=O, -COO- ...).
- Enfin, la Zone IV (entre 290 et 293 eV) est attribuée aux transitions de type π - π^* caractéristiques du carbone graphite. Elle est bien visible dans les nanotubes de carbone ⁽¹²⁴⁾.

La Figure IV-15 montre les spectres XPS C1s des **N-NTC** bruts et traités à différentes températures. Dans la zone I, deux évolutions sont observées en fonction de ces dernières. La première concerne le fait que, quand la température augmente, la position du pic correspondant à la liaison C=C sp^2 se déplace vers les basses énergies : pour les **N-NTC** bruts, la position de pic est à 284,7 eV ; après avoir été traité à 2000°C, ce pic se déplace à 284,4 eV. Cette valeur est très proche de celle du graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ⁽⁵⁴⁾, dans laquelle, la position de pic est de 284,3 eV, valeur attribuée à la liaison C=C sp^2 « pure ». Ceci signifie qu'après avoir été traité à 2000°C, les atomes de carbone dans les **N-NTC** sont très majoritairement, voire exclusivement, dans l'état d'hybridation sp^2 .

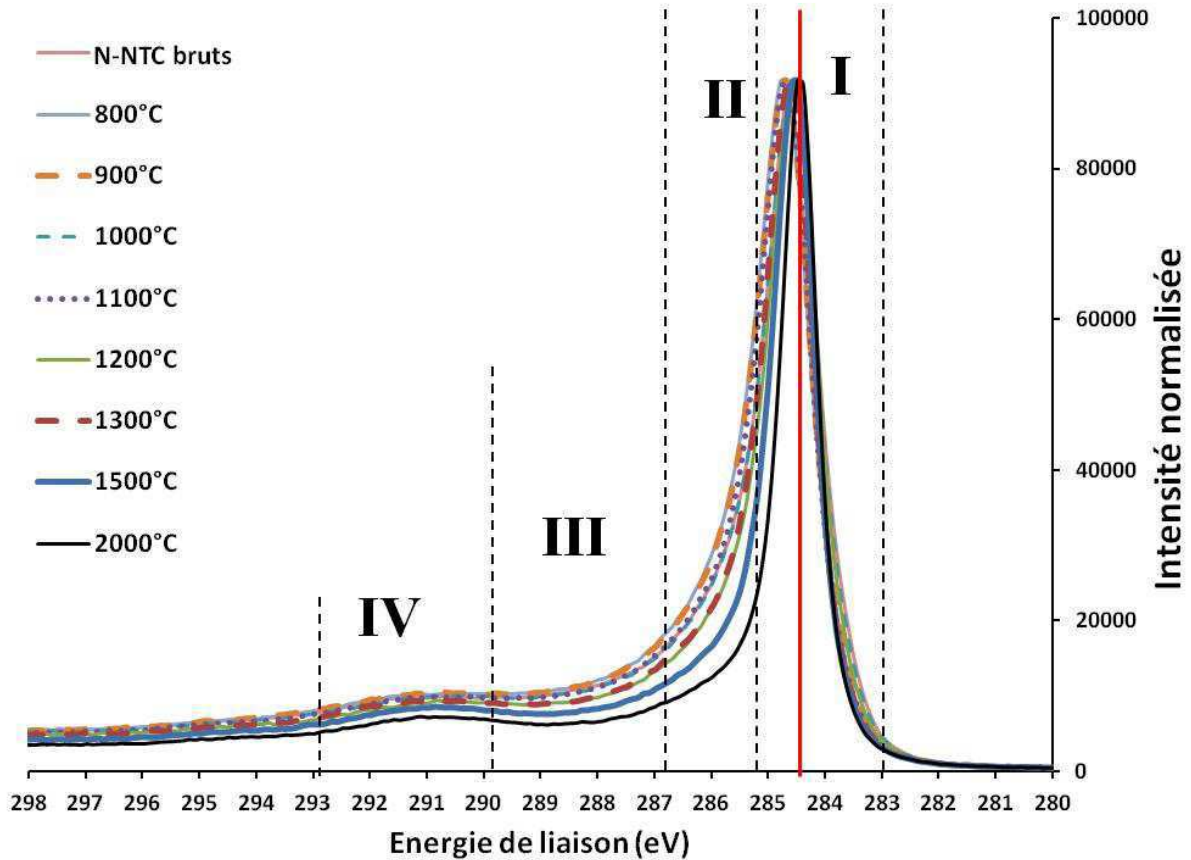


Figure IV-15 : Spectres XPS du signal de carbone C1s des **N-NTC** bruts et traités à différentes températures.

L'évolution observée pour le pic C1s de la zone I peut être confrontée à celle observée pour le signal de l'azote N1s qui subit aussi des évolutions progressives, en particulier du point de vue de la teneur en azote, évolutions qui peuvent être considérées comme reliées au déplacement du pic C1s. En effet, la présence des atomes d'azote peut perturber le système d'hybridation sp^2 du réseau de carbone. Dans la littérature, le déplacement de la position de pic C1s sp^2 vers de plus hautes énergies est associé à cette perturbation⁽⁵⁴⁾. Après le recuit à 2000°C, la quasi-totalité des atomes d'azote est éliminée (Figure IV-13), et les atomes de carbone retrouvent un environnement similaire à celui existant dans le graphite HOPG (pure hybridation sp^2).

La deuxième évolution observée pour le signal C1s dans la zone I est que la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de celui-ci diminue progressivement

quand la température de traitement augmente. Pour les **N-NTC** bruts, la valeur de FWHM du pic C1s est de 1 eV. Après traitement à 2000°C, cette valeur devient 0,63 eV, ce qui est très proche de la valeur FWHM observée dans le graphite HOPG (0,6 eV).

Nous venons de soulever la corrélation existant entre la valeur de FWHM du pic C1s et le pourcentage atomique d'azote dans les **N-NTC** (Figure IV-16).

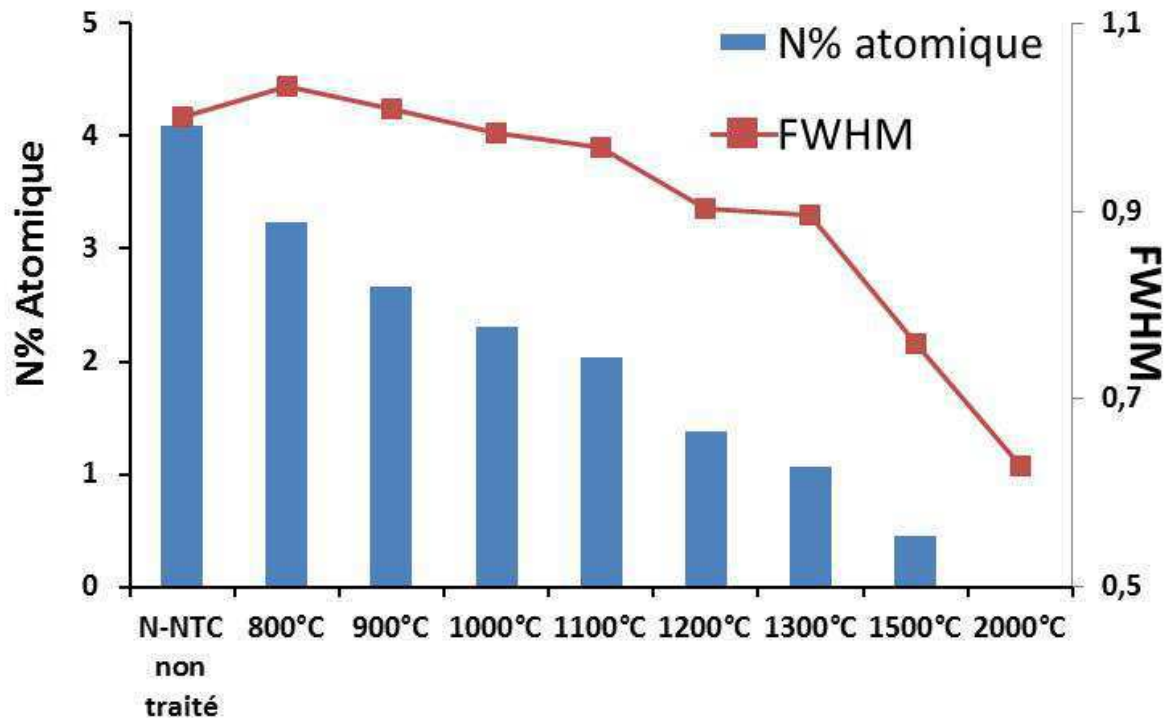


Figure IV-16 : Pourcentage atomique d'azote et valeur FWHM du pic C1s en fonction de la température de traitement.

Nous avons déjà montré qu'à 900°C, la diminution du pourcentage d'azote est seulement due à l'élimination de l'azote moléculaire présent dans la structure des **N-NTC**. Nous pouvons donc considérer que, pour une température de traitement inférieure à 900°C, le pourcentage d'azote présent dans la structure du réseau du graphitique de carbone reste constant. Logiquement, nous observons que la valeur de FWHM du pic C1s ne varie pas significativement. Après recuit à plus haute température, et surtout à partir de 1200°C où l'intensité de h2 et h3 diminue de manière marquée (Figure IV-11), la valeur de FWHM du pic C1s commence à diminuer significativement.

Cependant, Estrade-Szwarckopf ⁽¹²⁵⁾ propose dans un travail d'analyse du signal C1s de structures carbonées basé sur des déconvolutions, l'ajout d'un pic qui correspond à des atomes de carbone qui ne sont pas dans la configuration typique de type sp². L'origine de ce pic, nommé « pic de défauts » n'est pas reliée à la présence d'hétéroatomes mais à des défauts structuraux. Sa prise en compte dans la déconvolution du signal C1s contribue à augmenter la FMHW du pic C1s situé dans la zone I. Cette interprétation pourrait donc être opposée au lien que nous avons établi ci-dessus entre l'évolution de la FWHM du pic C1s situé dans la zone I et l'évolution de la teneur en azote au cours des traitements thermiques. Dans le but de tenter de lever cette ambiguïté, nous avons étudié les spectres XPS du signal C1s des nanotubes de carbone **non azotés** bruts et traités à différentes températures (1200, 1500 et 2000°C).

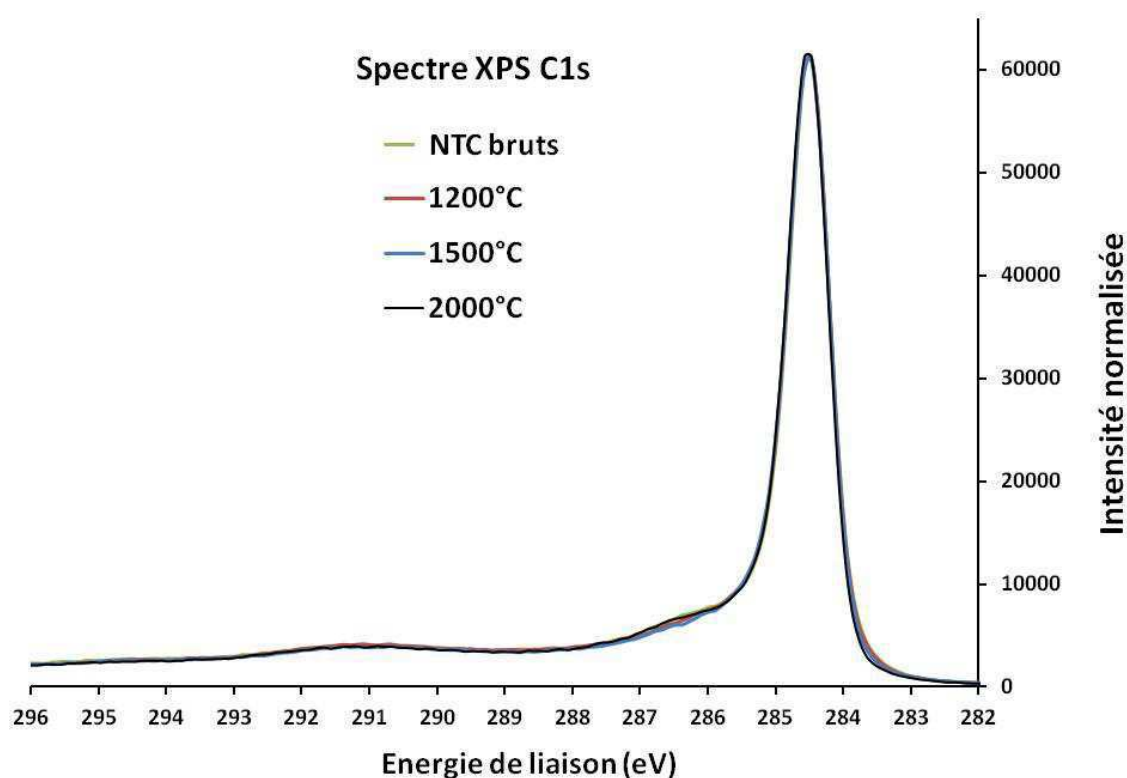


Figure IV-17 : Spectres XPS du signal de carbone C1s des **NTC non azotés** bruts et traités à différentes températures.

Selon Estrade-Szwarckopf, quand la température de traitement augmente, l'ordre du réseau de carbone augmente et la largeur à mi-hauteur du pic C1s de la zone I diminue. Les

résultats obtenus à l'issue des traitements thermiques menés sur nos nanotubes de carbone **non azotés** montrent que nous n'avons pas de modification de la position du pic C1s de la zone I ni de sa valeur de FWHM (Figure IV-17). Ce résultat suggère donc à nouveau que, pour nos **N-NTC**, la position de pic C1s dans la zone I et sa valeur de FWHM sont bien liées à la présence des atomes d'azote dans le réseau de carbone.

Nous pouvons maintenant analyser les évolutions se produisant dans les zones II et III (Figure IV-15) de la région du carbone C1s correspondant respectivement aux atomes de carbone environnés d'azote et d'oxygène, pour lesquelles on observe une diminution d'intensité régulière lorsque la température de traitement augmente. Sur la Figure IV-18 nous avons reporté l'évolution du rapport de la teneur en azote et de celle en oxygène par rapport au carbone en fonction de la température de traitement : l'évolution observée établit donc un lien entre les modifications d'intensité observées dans les zones II et III du spectre XPS C1s et la diminution de la teneur en azote et en oxygène dans les **N-NTC** traités thermiquement.

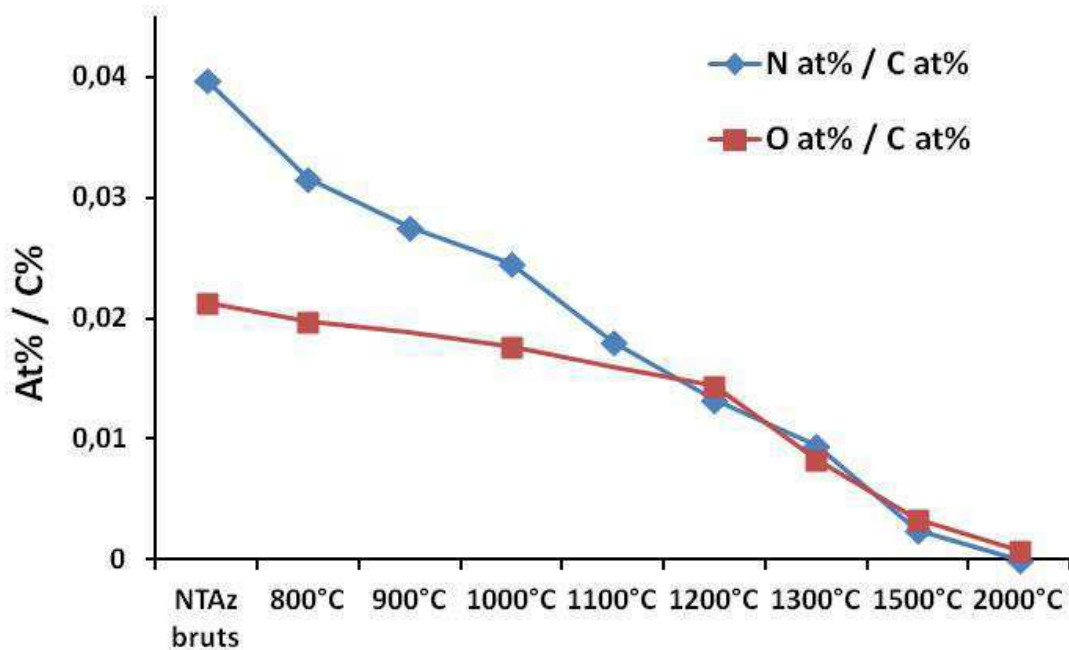


Figure IV-18 : Rapport entre le pourcentage d'atome d'azote (et d'oxygène) et celui de carbone déterminé par XPS en fonction de la température de traitement des **N-NTC**.

Pour terminer l'analyse du signal XPS C1s nous pouvons noter que la bande qui correspond aux transitions π - π^* (zone IV) est toujours présente après le recuit à 2000°C et subit apparemment une légère diminution lorsque la température de traitement augmente. Notons cependant que, d'une part, il a été rapporté que cette bande n'est pas fortement corrélée avec l'ordre structural⁽⁵⁴⁾, et que d'autre part, cette diminution pourrait aussi être associée à l'élimination d'oxygène pour un carbone de type O-COO dont l'énergie de liaison se situe dans la gamme d'énergie 289-291,6 eV⁽¹²⁶⁾.

Suite à l'analyse des spectres XPS du signal C1s, il convient de rediscuter de la déconvolution des spectres XPS du signal N1s, ce qui est abordé dans le paragraphe suivant.

IV.1.3. Déconvolution ultime du signal XPS N1s des N-NTC bruts ?

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la valeur de FWHM du signal C1s des **N-NTC** bruts est de 1 eV. Nous avons vu au début de ce chapitre (page 149) que la modification des contraintes lors de l'ajustement des spectres N1s peut conduire à une variation importante de la FWHM et du nombre de sites azotés d'énergie de liaisons différentes (Figure IV-3). Pour les **N-NTC** bruts, et dans les conditions de contraintes d'ajustement les moins fortes, la FWHM des pics N1s est de 1,7 eV, le rapport de la valeur FWHM des pics N1s sur celui de C1s est élevé. Du point de vue de la physique, pour un même système de nanotubes de carbone azotés, il n'y a pas de raison que les largeurs à mi-hauteur des pics N1s et C1s soient très différentes. Nous avons donc essayé de déconvoluer à nouveau le signal N1s en imposant pour tous les pics N1s (excepté la contribution à 406,5 eV correspondant aux nitrates) une contrainte de FWHM entre 0,9 et 0,95 eV, valeurs de FWHM très proches de celles obtenues pour le carbone sp² (zone I). Ces conditions d'ajustement correspondent de plus aux résultats de Hedman *et al.*⁽¹¹⁹⁾ qui rapportent que la valeur de FWHM de l'azote moléculaire est de 0,9 eV. De ce nouveau choix de contrainte il ressort un ajustement générant 14 pics au total (Figure IV-19), contre 6 à 10 pics précédemment lorsque la FWHM était comprise entre 1,2 et 1,7 eV (Figure IV-3).

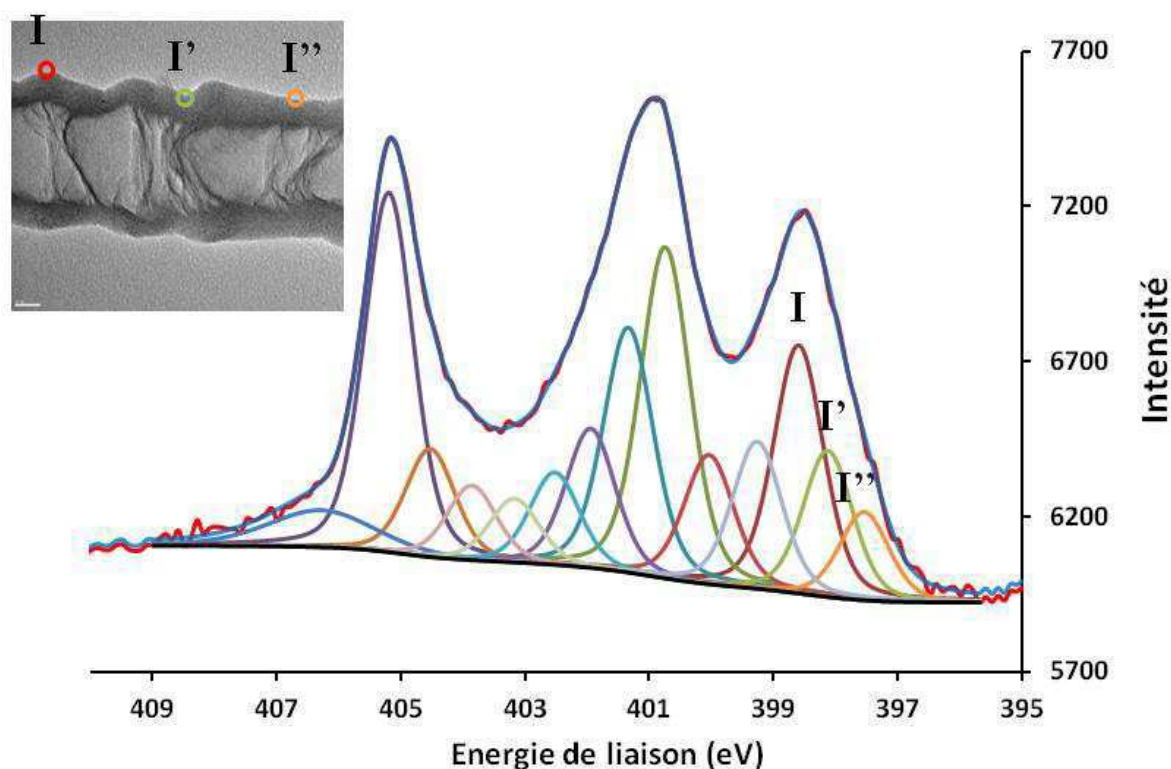


Figure IV-19 : Déconvolution du spectre XPS du signal N1s des **N-NTC** bruts, en imposant une valeur de FWHM entre 0.9 et 0,95 eV.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette multiplicité de pics N1 obtenue dans les conditions décrites ci-dessus. Ainsi par exemple, les pics N1s du réseau graphitique qui ressortent des conditions de déconvolution utilisées dans la littérature pourraient en fait comporter plusieurs sous-composantes, correspondant à des atomes d'un même type mais dans différentes localisations dans les parois des **N-NTC**. Sur la Figure IV-19, les pics I, I' et I'' correspondraient par exemple à des atomes d'azote de type pyridine localisés dans des zones plus ou moins courbées, donc plus ou moins contraintes, des **N-NTC**. Ces contraintes pourraient peut-être induire une distribution d'énergie de liaison pour un même type de site azoté. Cette première hypothèse implique des considérations d'ordre structural. La Figure IV-20 montre le signal XPS C1s correspondant à des nanotubes **non azotés** et des **N-NTC** recuits à 2000°C et du graphite HOPG. On voit que de légères différences existent alors que ces structures comportent toutes essentiellement du carbone, les différences majeures entre ces systèmes se situent au niveau de leur structure.

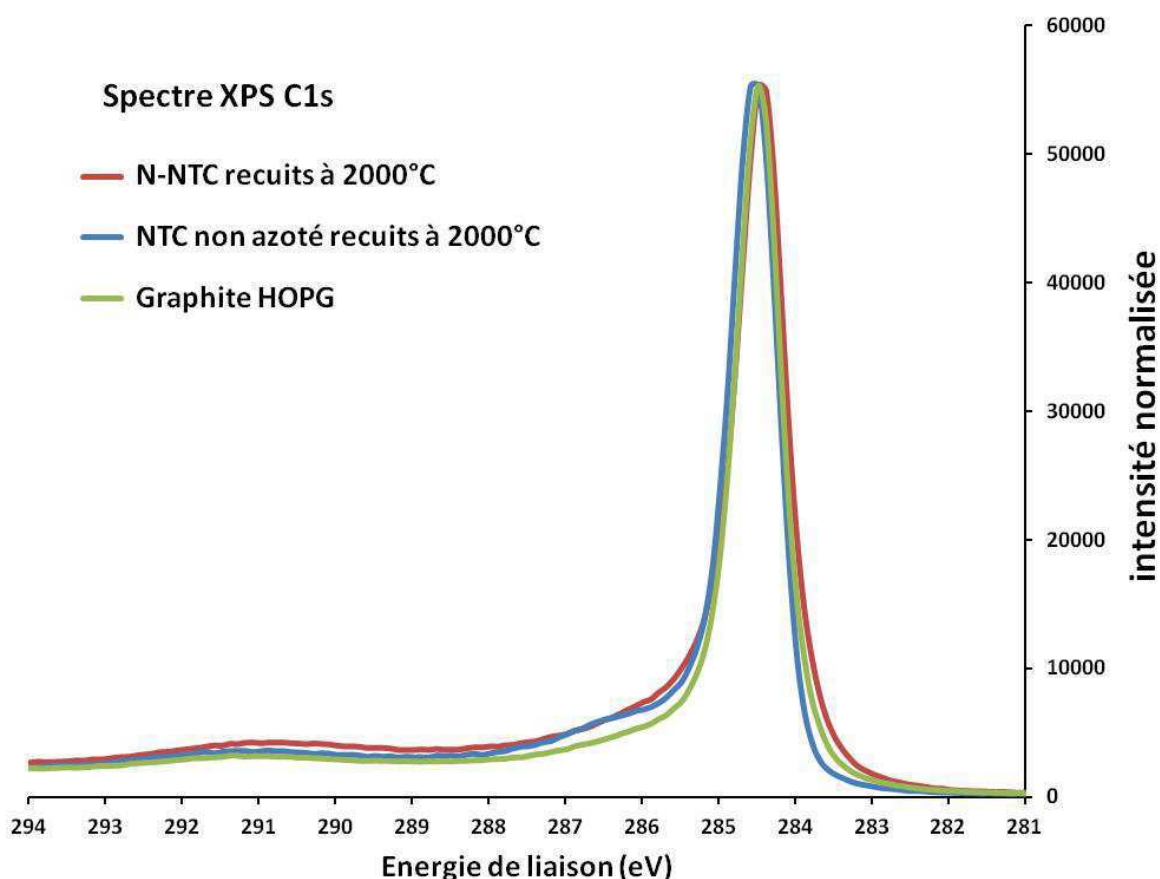


Figure IV-20 : Spectres XPS C1s des **N-NTC** et **NTC non azotés** recuits à 2000°C et du graphite HOPG.

Une autre hypothèse qui pourrait expliquer l'existence d'une distribution d'énergie pour un même type de site azoté donné est liée à l'environnement chimique de l'azote. Un type de site azoté donné n'est pas nécessairement isolé d'un autre site azoté. Ainsi on peut imaginer que dans la structure, des azotes d'un type donné sont isolés ou voisins d'un même type d'azote (ou d'un autre type d'azote), ceci ayant pour conséquence qu'un même type de site possède une énergie de liaison légèrement différente. Un autre élément susceptible de modifier l'environnement d'un site azoté donné est la présence à proximité de lacunes de carbone au voisinage. Plusieurs publications récentes, théoriques et expérimentales, menées sur des feuillets de graphène, suggèrent par exemple une stabilisation des azotes de type pyridine au voisinage de telles lacunes ^{(127) (128) (129)}.

Nous avons vu dans les paragraphes ci-dessus la difficulté posée par l'analyse des spectres XPS qui peuvent être sensibles à la fois à la structure et à l'environnement chimique. Dans le but d'approfondir l'étude des **N-NTC** recuits et non recuits, nous avons mis en œuvre des mesures de spectroscopie Raman, technique particulièrement sensible aux aspects de structure dans les systèmes à base de carbone.

IV.II. Etudes des N-NTC et des NTC non azotés avant et après le traitement thermique par spectroscopie Raman

Les mesures Raman ont été effectuées sur un appareil Renishaw Invia Reflex avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. Nous avons ajusté la puissance du laser afin que celui-ci ne détruise pas la structure des **N-NTC**.

Avant d'étudier les spectres Raman des nanotubes **N-NTC**, nous allons d'abord discuter des spectres Raman des nanotubes de carbone **non azotés** bruts et traités thermiquement. Ces derniers sont largement décrits dans la littérature, et constituent un système de référence utile pour étudier les **N-NTC**. La Figure IV-21 montre le spectre Raman des **NTC non azotés** bruts.

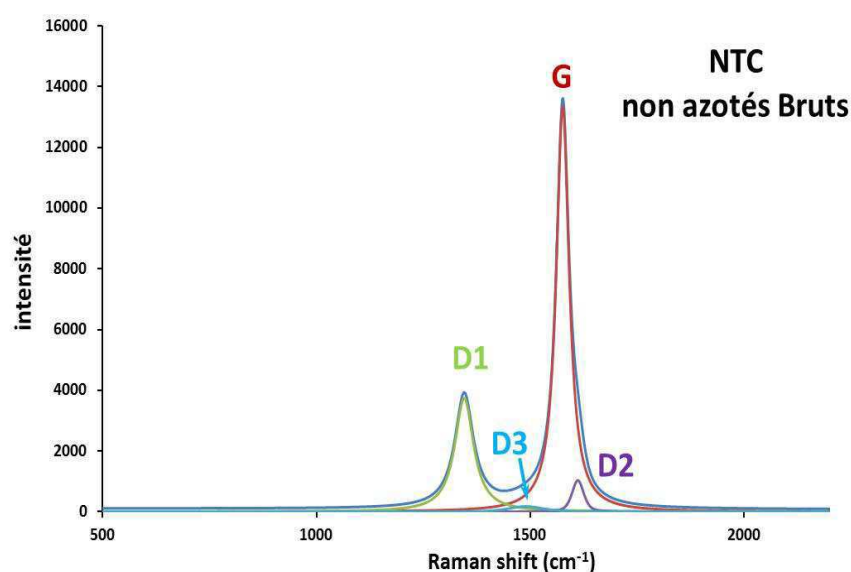


Figure IV-21 : Spectre Raman des **NTC non azotés** bruts.

Nous observons deux maximums d'intensité de pics situés à 1355 cm⁻¹ et à 1585 cm⁻¹. Ces deux bandes sont très largement exploitées dans la littérature pour caractériser les matériaux carbonés^{(124) (130) (131)}. Ces deux maximums sont appelés la bande G (1585 cm⁻¹), et la bande D1 (1355 cm⁻¹). La bande G est associée au mode de vibration E_{2g} dans les plans de graphite cristallins⁽¹³²⁾. La bande D1 est attribuée au mode de vibration A_{1g} : pour un plan de graphite cristallin idéal (structure infinie) ce mode de vibration est inactif. Autrement dit, au milieu des plans, ce mode ne se verra pas en Raman. En revanche, il devient actif au bord des plans de graphite où la symétrie locale n'est plus la même⁽¹³³⁾. C'est pourquoi, le rapport d'intégrale I_{D1}/I_G est utilisé pour étudier la densité de bords de plans de graphite cristallins⁽¹³⁴⁾. Plus la valeur de I_{D1}/I_G est petite, plus la densité de bords des plans de graphite cristallins est petite et plus la taille des plans est grande. La Figure IV-22 présente schématiquement les modes de vibration E_{2g} et A_{1g}.

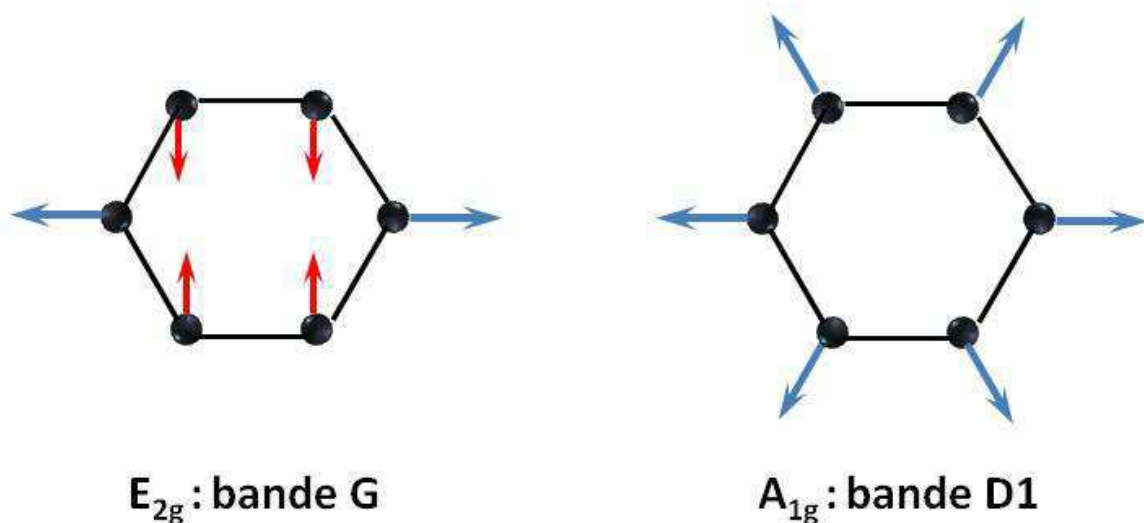


Figure IV-22 : Modes de vibration des bandes Raman du premier ordre G (à gauche) et D (à droite)

En dehors des deux bandes principales, il y a deux bandes D2 et D3 qui apparaissent généralement sous forme d'épaulement (Figure IV-21). La bande D2 (1620 cm⁻¹) est reliée au désordre d'empilement entre les plans de graphite⁽¹³³⁾ et la bande D3 (1500 cm⁻¹) est attribuée à des défauts locaux (carbone hybridation sp² dans un cycle ne comportant pas six atomes de carbone, par exemple)⁽¹³⁵⁾. Pour les **NTC non azotés**, nous constatons que les

intensités des bandes D2 et D3 sont négligeables par rapport aux bandes G et D1 (Figure IV-21). Nous allons donc ici pour les **NTC non azotés** étudier seulement l'évolution du rapport des intégrales de I_{D1}/I_G en fonction de la température de traitement. Sur la Figure IV-23, nous observons que la valeur de I_{D1}/I_G commence à diminuer légèrement à 1500°C, puis de manière plus importante à 2000°C. Ce phénomène est relié à l'élimination des défauts et à une meilleure « cristallisation » du carbone après le traitement thermique des **NTC non azotés** à haute température ^{(136) (137)}. Ces modifications rendent la taille des plans cristallins de graphite dans les parois de **NTC non azotés** plus grande par rapport aux **NTC non azotés non recuits** : Elles diminuent donc la densité des bords des plans et la valeur de I_{D1}/I_G diminue.

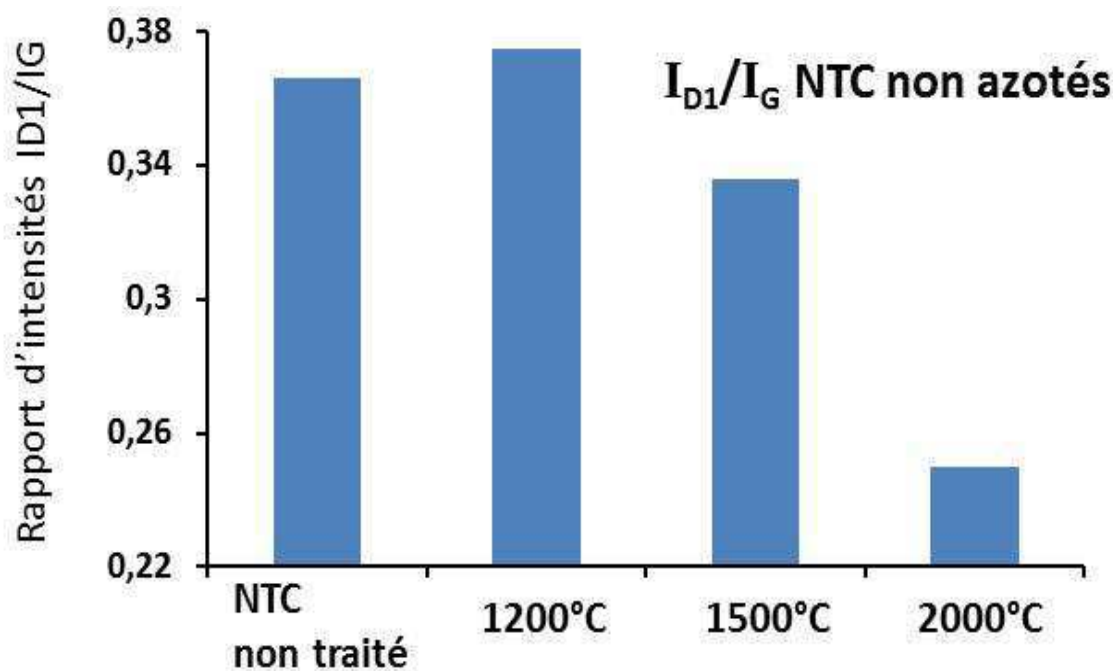


Figure IV-23 : Rapport d'intensités I_{D1}/I_G en fonction de la température de traitement pour les **NTC non azotés**.

Comparons maintenant les spectres Raman des **N-NTC bruts** (Figure IV-24) avec ceux des **NTC non azotés bruts**. Nous observons une augmentation significative de l'intensité des bandes D1, D2 et D3 dans le spectre des **N-NTC bruts** par rapport à celles des **NTC non azotés non traités**. Cela signifie que dans la structure des **N-NTC bruts**, la quantité de

« défauts » est beaucoup plus importante que dans celle des **NTC non azotés non recuits**. Ce phénomène est interprété par la présence des atomes d'azote dans les **N-NTC** qui augmentent le désordre dans le réseau de carbone.

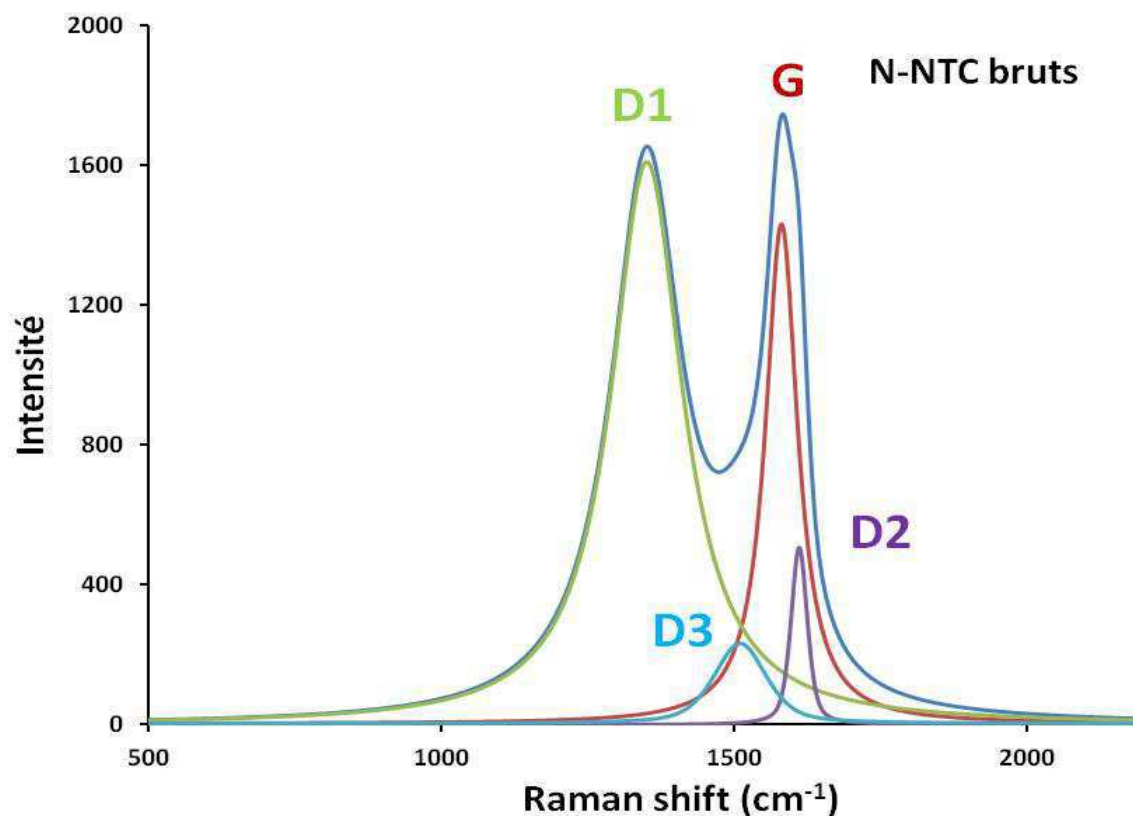


Figure IV-24 : Spectre Raman des **N-NTC bruts**.

Etudions maintenant l'effet des recuits sur le signal Raman des **N-NTC**. Les spectres enregistrés à différentes températures de recuit sont présentés en Figure IV-25. A partir de chacun de ces spectres, nous avons déconvolué le signal à l'aide des bandes D1, D2, D3 et G, et nous avons pu tracer l'évolution de certains rapports d'intensités de certaines bandes en fonction de la température.

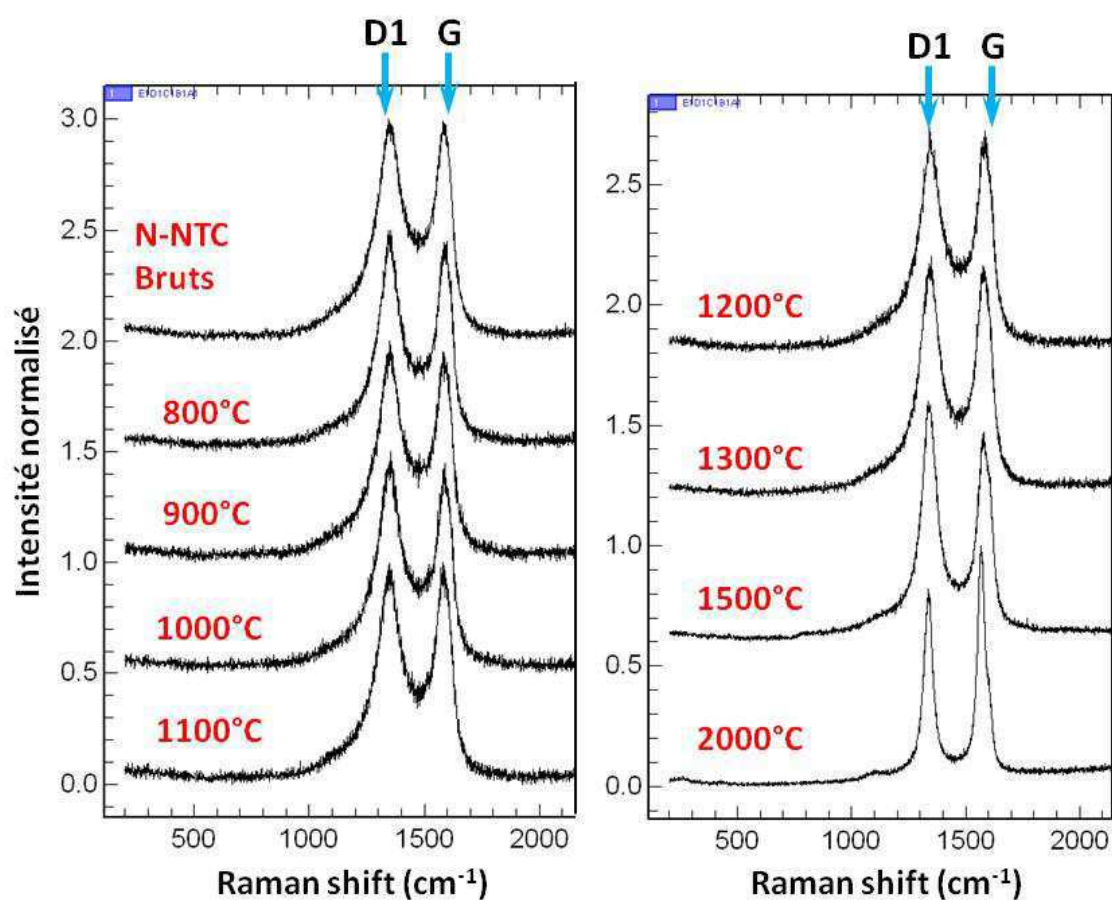


Figure IV-25 : Spectres Raman des **N-NTC** en fonction de la température de recuit.

L'évolution du rapport des intégrales I_{D1}/I_G est tracée en fonction de la température sur la Figure IV-26.

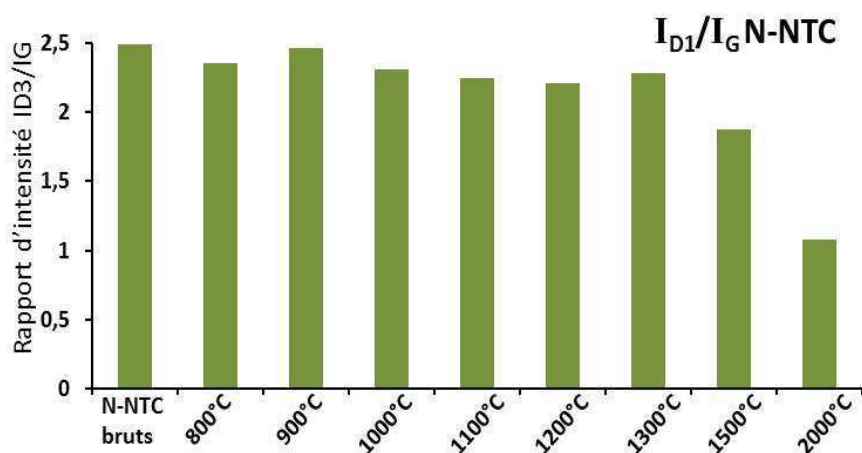


Figure IV-26 : Rapport d'intensité I_{D1}/I_G en fonction de la température de traitement pour les **N-NTC**.

Avant 1300°C, la valeur du rapport I_{D1}/I_G ne varie pas significativement ; à 1500°C, cette valeur diminue légèrement et puis elle chute à 2000°C. Cela signifie que l'élimination des défauts et la « cristallisation » du carbone est améliorée à partir de 1500°C. A 2000°C, le réseau de carbone est bien ordonné, on obtient des empilements quasi parfaits, des plans graphitiques et une structure bien cristallisée (voir Figure IV-9, page 153 à droite).

Après recuit à 2000°C, la valeur de I_{D1}/I_G pour les **N-NTC** est beaucoup plus élevée que celle des **NTC non azotés** recuit à 2000°C (Figure IV-27). Ceci peut être lié à leurs structures qui sont très différentes l'une de l'autre.

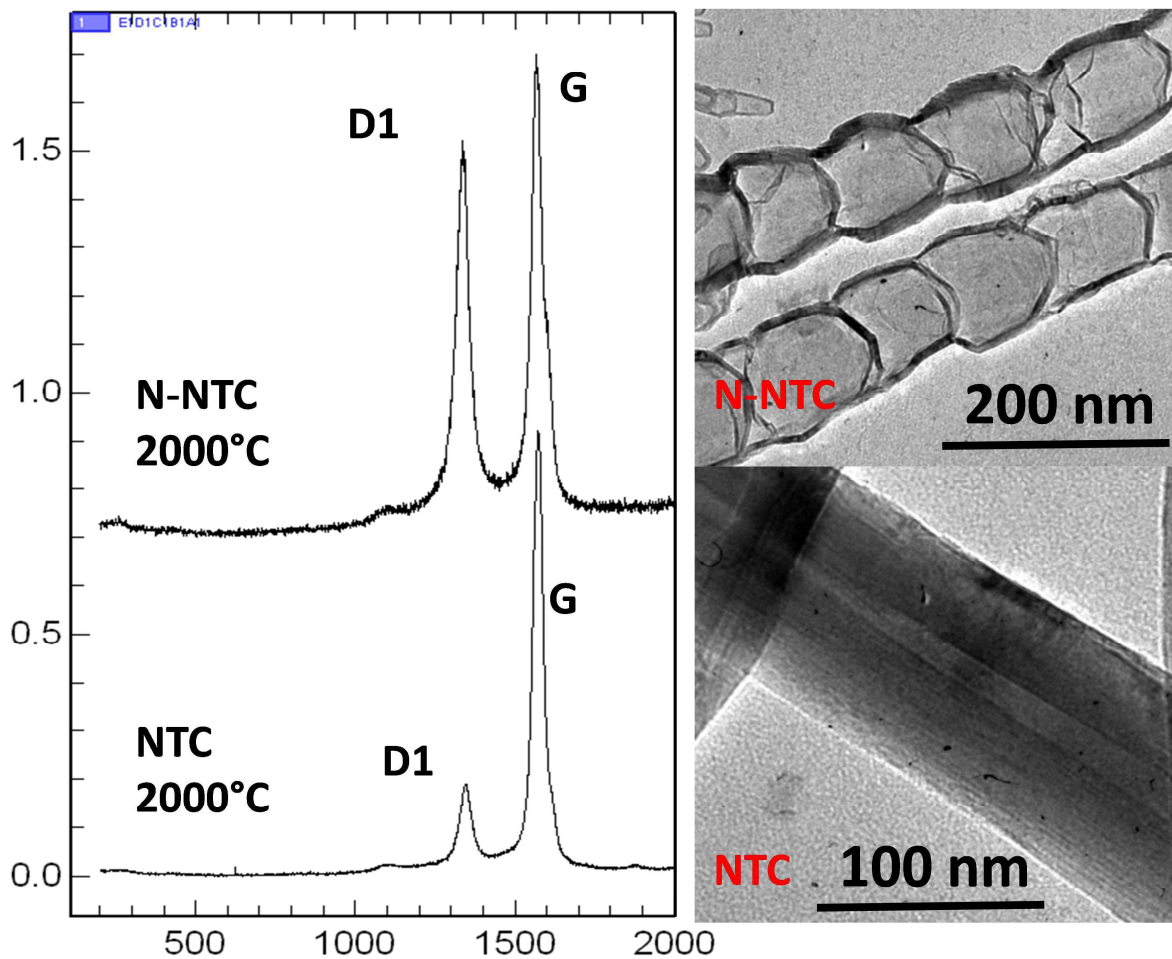


Figure IV-27 : Spectres Raman des **N-NTC** et **NTC non azotés** et clichés de microscopie électronique en transmission après traitement thermique à 2000°C.

On peut penser que la structure bambou des **N-NTC**, dont la formation peut être vue comme une succession de phases de croissance (formation de la paroi latérale du

compartiment) et de phases d'arrêts (formation de la paroi transversale définissant la fin du compartiment) augmente la probabilité de formation de bords des plans graphitiques. Ceci pourrait également expliquer que l'intensité de la bande D1 relative aux atomes de carbone situés en périphérie de plan est plus intense pour les **N-NTC** que pour les **NTC non azotés**.

Pour poursuivre notre analyse, rappelons que la bande D3 (1500 cm⁻¹) est attribuée à des défauts locaux. Si on trace le rapport de I_{D3}/I_G en fonction de température de traitement (Figure IV-28), nous observons que la valeur de I_{D3}/I_G reste pratiquement constante au-dessous de 1100°C; à 1200 et 1300°C, cette valeur augmente puis diminue fortement à 1500°C.

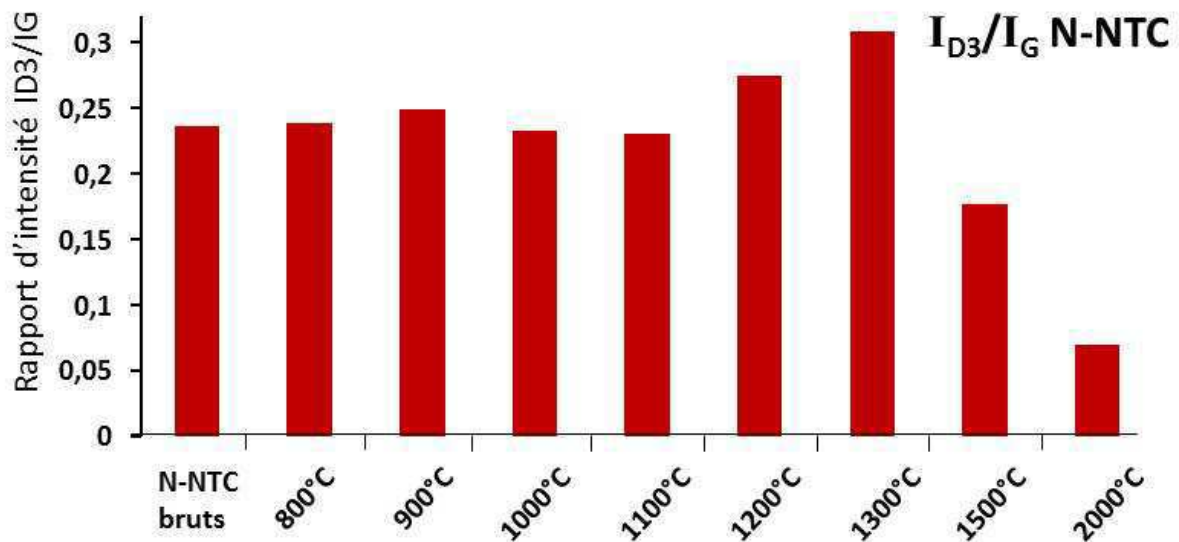


Figure IV-28 : Rapport d'intensité I_{D3}/I_G en fonction de la température de traitement pour les **N-NTC**.

Une hypothèse pour expliquer ce phénomène peut être proposée : au-dessous de 1100°C, la quantité d'atomes d'azote dans la structure des **N-NTC** reste presque constante (à 900 °C, la diminution du pourcentage massique d'azote est reliée à la libération de l'azote moléculaire, il est donc normal de ne pas observer d'évolutions du rapport I_{D3}/I_G). A 1000°C et 1100°C, le pourcentage atomique d'azote diminue légèrement (Figure IV-13, page 157). Ceci tandis que ces températures sont loin d'être suffisantes pour éliminer les défauts structuraux du réseau graphitique. La structure du réseau graphitique des **N-NTC** ne varie pas au-dessous de 1100°C, par conséquent, la valeur de I_{D3}/I_G est constante. A 1200 et

1300°C, nous observons une chute significative du pourcentage d'azote correspondant à l'élimination des atomes incorporés dans le réseau graphitique (azote graphitique, azote pyridinique, Figure IV-11 et Figure IV-13, pages 155 et 157). Ainsi, à ces températures (1200-1300°C), du point de vue du carbone, on ne permet pas aux zones graphitiques de se réorganiser et dans le même temps nous éliminons des atomes d'azote dans la structure des **N-NTC** : nous créons donc de « nouveaux » types de défauts locaux (générés par la perte d'azote), qui vraisemblablement contribuent à augmenter la valeur de I_{D3}/I_G . A 1500°C, les défauts locaux du réseau graphitique commencent à être éliminés, le rapport I_{D3}/I_G diminue donc de manière importante.

Dans le paragraphe suivant nous présentons les mesures électrochimiques réalisées sur les structures **N-NTC** ayant subi les traitements thermiques dont nous venons de présenter l'impact en termes de composition et de structure des objets.

IV.III. Caractérisations électrochimiques : corrélation entre type d'azote et activité de réduction de O₂

Les résultats XPS ont montré que suivant la température à laquelle est effectué le recuit des nanotubes azotés, certains sites d'azote sont plus ou moins affectés (élimination ou maintien des azotes). Aussi, il est important d'effectuer des mesures électrochimiques pour tenter de corréler ces analyses avec la réponse électrochimique de ces systèmes en réduction de O₂. Ces mesures sont à nouveau basées sur la voltampérométrie cyclique à balayage. Nous avons à la fin des chapitres II et III abouti à la conclusion que probablement c'est la densité volumique de sites catalytiques dans la structure poreuse qui conduisait à une valeur constante de paramètre **S-AO₂** et de la sélectivité. Concernant les nanotubes azotés, nous avons mis en évidence l'importance des caractéristiques du support poreux sur l'allure des voltampérogrammes du fait de la pénétration des nanotubes dans le feutre. Ce point et l'intérêt de l'utilisation de supports de type feutre+micro-poreux n'était pas clairement établis lorsque les aspects traités dans ce chapitre IV étaient, eux, déjà bien

avancés. Aussi les mesures réalisées sur les électrodes formées à partir de **N-NTC** traités thermiquement ont été réalisées sur des feutres sans microporeux (feutres bruts). Si de légères différences existent sur la valeur du paramètre **S-AO₂** selon le type de support poreux utilisé (chapitre III, page 138, Figure III-23), nous pensons que l'utilisation des feutres bruts (sans couche microporeuse) permet tout de même de dégager des tendances à partir du moment l'on considère des électrodes portant une quantité de **N-NTC** suffisamment importante pour que l'on se trouve dans une gamme de chargement correspondant à une valeur plateau du paramètre **S-AO₂**.

Pour comparer électrochimiquement les **N-NTC**, nous avons donc élaboré des électrodes à base des **N-NTC** non recuits et recuits à différentes températures avec des chargements de **N-NTC** *a priori* proches ou supérieurs au chargement que nous avons défini par le terme de chargement critique.

Cependant, avant de rapporter les mesures de n et du paramètre **S-AO₂**, nous présentons ci-après une analyse basée sur l'enregistrement des voltampérogrammes des différents systèmes à la même vitesse de balayage (5 mV.s⁻¹). La Figure IV-29 présente les voltampérogrammes enregistrés sous Ar pour des électrodes de **N-NTC** brutes et traitées à différentes températures. Le chargement des **N-NTC** est voisin de 1100 µg.cm⁻² pour toutes les électrodes. Ce chargement des **N-NTC** est *a priori* voisin ou supérieur à la **D_{N-NTC-critique}** et *a priori* l'épaisseur des couches est suffisamment bien définie pour que la densité volumique de sites le soit aussi. Sur la Figure IV-29 le courant est rapporté à la masse de nanotubes constituant la couche active de l'électrode. Nous observons d'abord une diminution du courant capacitif (i_c) quand la température de traitement augmente. Le courant capacitif correspond à l'établissement de la double couche au niveau de l'interface matériau/électrolyte. Il est lié à la surface spécifique des nanotubes, elle-même reliée à leur diamètre : plus les nanotubes possèdent un diamètre petit plus la surface spécifique qu'ils développent est grande. Dans nos expériences, les traitements thermiques n'affectent pas les dimensions des **N-NTC**, donc les seules variations d'aires possibles sont d'une part dues à une modification de la « rugosité » de la surface des objets (élimination de carbone amorphe par exemple). Le courant capacitif dépend également du caractère plus ou moins « polaire »

de la surface des nanotubes. Ainsi, la présence de fonctions chimiques oxygénées et également la présence d'espèces azotées sont susceptibles de modifier la valeur du courant capacitif.

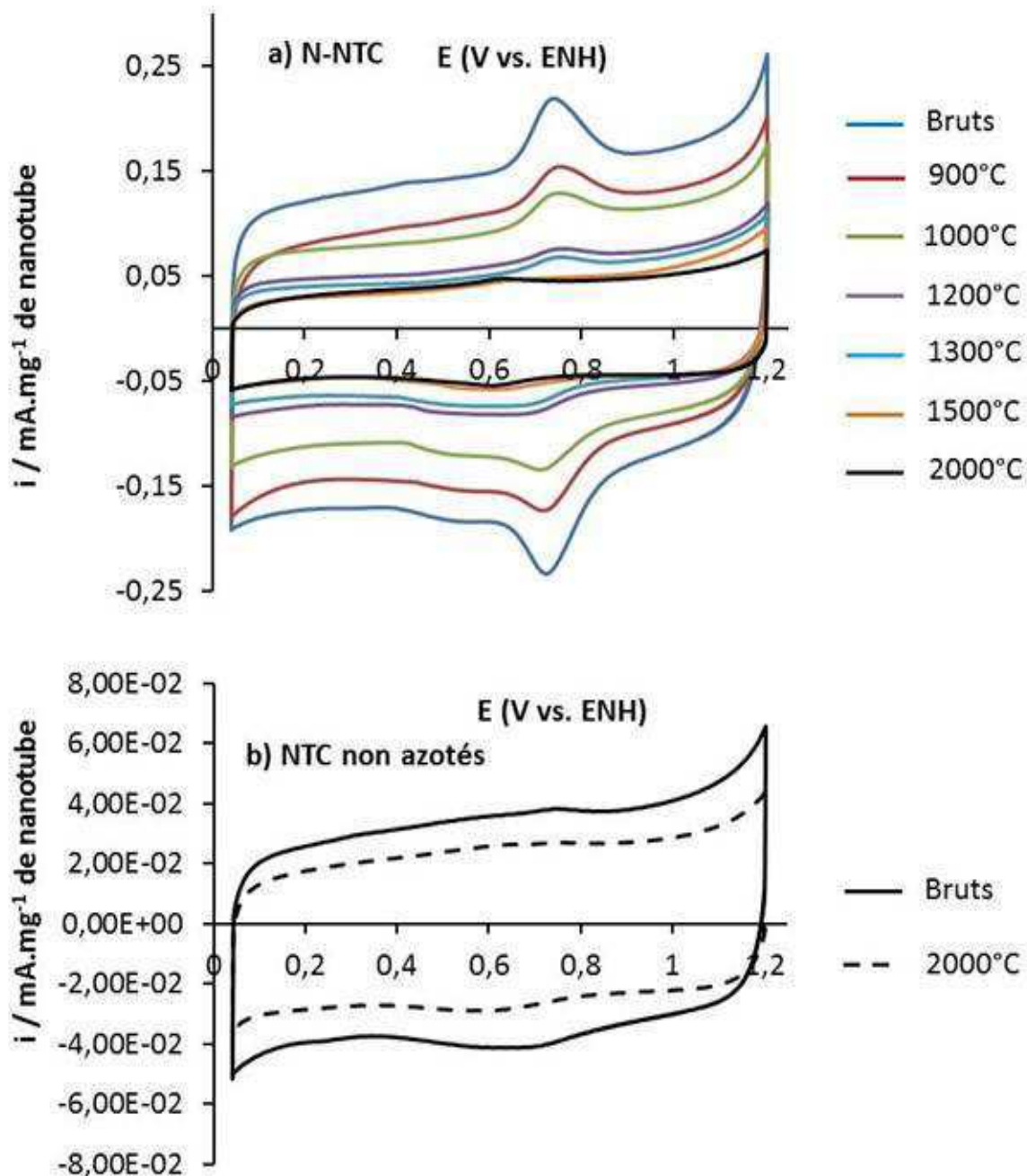


Figure IV-29 : a) Voltampérogrammes des électrodes de **N-NTC** non traitées et traitées à différentes températures et d'électrodes de **NTC non azotés** bruts et recuits à 2000°C. Le chargement des **N-NTC** et **NTC** est voisin de 1100 µg.cm⁻² pour toutes les électrodes. Le courant est exprimé en mA par mg de nanotubes. (HClO₄ 1M saturé en Ar, vitesse de balayage : 5 mV.s⁻¹).

Sur la Figure IV-29, nous constatons une chute assez importante du courant capacitif dès le recuit à 900°C. Cela signifie qu'à cette température, on a un fort effet de « nettoyage » de la surface des **N-NTC**. Cependant, les analyses Raman effectuées pour des **N-NTC** recuits entre 900°C et 1100°C ont montré que le rapport de l'intégrale de I_{D1}/I_G , lié à la densité de bords de plans de graphite est presque constant, ce qui signifie qu'il n'y a pas ou peu de changement de structure. Concernant les espèces chimiques polaires présentes dans les **N-NTC**, l'analyse XPS révèle à 900°C une légère diminution de la teneur en oxygène (Figure IV-18, page 164) et en azote (maximum h3 Figure IV-11, page 153). On peut donc imaginer que les modifications de courant capacitif observées à 900°C sont plutôt dues à des modifications d'ordre chimique à la surface des nanotubes. Il est effectivement difficile d'évaluer précisément l'ampleur de l'impact de la modification de la quantité de fonctions chimiques présentes à la surface des **N-NTC** sur le courant capacitif. Les variations observées pour ce dernier semblent toutefois importantes par rapport à ce qui est révélé par l'analyse XPS du point de vue de la perte en oxygène et en azote. Une hypothèse expliquant l'ampleur de cette modification serait donc de considérer que l'effet de « nettoyage » concerne pour l'essentiel les « défauts chimiques » présents sur la surface la plus externe des **N-NTC**. Ceux-ci pourraient être moins stables thermiquement que ceux existant aux abords de la surface externe des parois des **N-NTC**. La mesure de courant capacitif sonde en effet l'interface électrode/électrolyte tandis que l'analyse XPS s'étend probablement au-delà de celle-ci. On constate que les modifications majeures de courant capacitif se produisent jusqu'à 1000°C alors que la spectroscopie Raman suggère que les modifications d'ordre structurale ne s'opèrent qu'à plus hautes températures. D'autre part, les mesures de courant capacitif rapporté ici sur les **NTC non azotés** bruts et recuits à 2000°C montrent que la modification de courant capacitif est beaucoup moins importante que celles observées pour les **N-NTC** (Figure IV-29 b). Ceci semble confirmer le rôle important de l'évolution de la densité de fonctions polaires à la surface des **N-NTC** sur le courant capacitif. La comparaison directe des résultats obtenus pour les **NTC non azotés** et des **N-NTC** est plus délicate car les diamètres moyens et les structures des deux objets sont très différents.

La deuxième évolution que nous avons remarquée sur la Figure IV-29 est la diminution du signal correspondant au système réversible centré vers 0,7 V vs. ENH.

L'identification de ce système réversible n'est pas encore claire, nous allons en discuter dans le paragraphe suivant (chapitre IV.IV)

Abordons maintenant l'évolution des réponses électrochimiques des électrodes dont nous venons de discuter en réduction de O₂. Pour comparer les voltampérogrammes des électrodes de **N-NTC** et des **NTC non azotés** bruts et recuits à différentes températures en réduction de O₂, il faut supprimer les composantes du courant qui n'y sont pas reliées. La soustraction de voltampérogramme sous O₂ de celui sous Ar permet de le faire et le résultat est présenté sur la Figure IV-30.

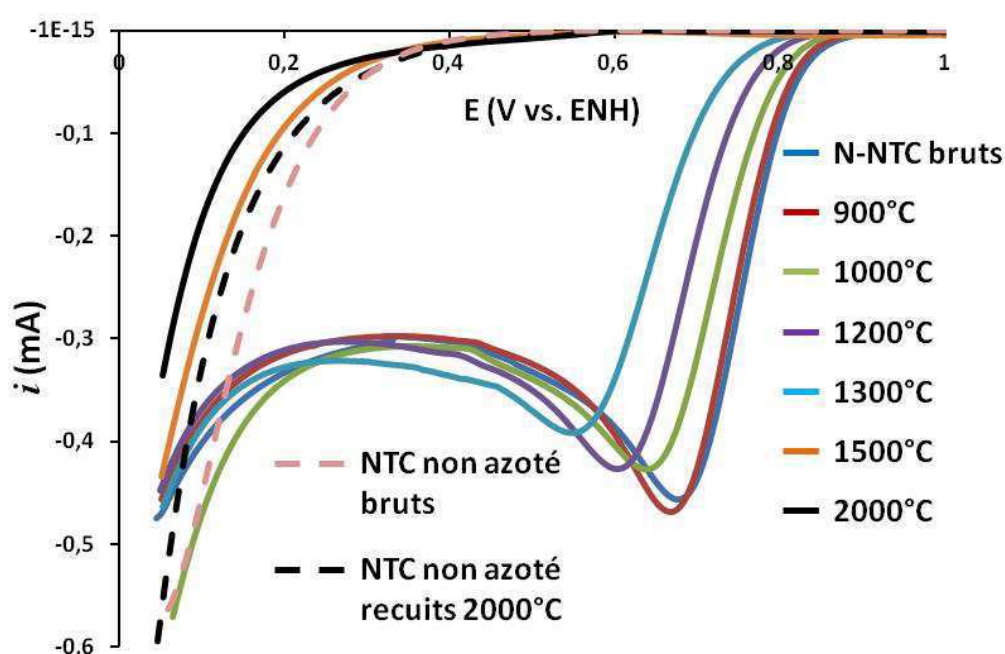


Figure IV-30 : Voltampérogrammes obtenus par soustraction de voltampérogrammes enregistrés sous Ar de ceux enregistrés sous O₂ pour les électrodes de **N-NTC** non traitées et traitées à différentes températures et pour des électrodes à base de **NTC non azotés** bruts et recuits à 2000°C. Les chargements en nanotubes des **N-NTC** et **NTC non azotés** sont voisins de 1100 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour toutes les électrodes. (HClO₄ 1M, vitesse de balayage : 5 mV.s⁻¹)

Après recuit à 900°C, nous éliminons l'azote moléculaire (azote h1), mais nous n'observons pas de changement significatif de la réponse de réduction de O₂ par rapport aux **N-NTC** non recuits. Cela montre que la présence de l'azote moléculaire n'a pas d'influence sur la réduction de O₂, résultat auquel on pouvait bien sûr s'attendre. De 900°C à 1300°C, nous constatons que le potentiel de pic se déplace vers des valeurs plus basses (la surtension

de la réduction de O₂ augmente) et la valeur du courant de pic diminue progressivement. A partir de 1500°C, nous n'avons plus de potentiel de pic et de courant de pic définis au-dessus de 0 V vs. ENH. De plus, la réponse de la réduction de O₂ des **N-NTC** recuits à haute température (> 1500°C) est très proche de celle des **NTC non azotés** traités à 2000°C. Ceci met en évidence le rôle des espèces azotées dans la réduction de O₂ dans les **N-NTC**.

L'azote h2 (N-graphitique) et l'azote h3 (N-pyridinique) peuvent être considérés comme responsables de la réduction de O₂ des **N-NTC**. Mais leur rôle exact reste toujours à préciser et ce débat persiste dans la littérature. Il est par exemple rapporté par certains auteurs que l'azote pyridinique est le site le plus actif vis-à-vis de la réduction de O₂^{(64) (65)}, tandis que d'autres⁽⁶⁶⁾ proposent que l'activité par la réduction de O₂ dépend de la quantité d'azote graphitique contenue dans les **N-NTC**, et que l'azote pyridinique joue plutôt un rôle dans la diminution de la surtension de la réduction de O₂. Notre résultat semble être cohérent avec celui de Lai *et al.*. A 1300°C, nous perdons 50 % d'azote h2 (N-graphitique) et 80 % d'azote h3 (N-pyridinique) par rapport aux **N-NTC** non recuits (Figure IV-11) ; en revanche, le courant de pic ne diminue que de 20 %. Il semblerait que la présence d'azote h3 (N-pyridinique) a peu d'influence sur le courant de pic, et que c'est l'azote h2 (N-graphitique) qui joue le rôle le plus significatif sur la réduction de O₂. De 900°C à 1300°C, la surtension de la réduction de O₂ augmente, mais la quantité d'azote h2 et h3 diminue en même temps, il est donc finalement difficile de dire si c'est la diminution d'azote h2 ou/et de h3 qui est associée à l'augmentation de la surtension de la réduction de O₂. A 1500°C il reste encore 20 % d'azote h2 (N-graphitique) par rapport aux **N-NTC** non traités ; nous nous attendons à une réponse de la réduction de O₂ intermédiaire entre celles enregistrées pour les traitements effectués à 1300°C et 2000°C. Mais on constate que la réponse obtenue est très proche de celle des **N-NTC** traités à 2000°C, dans lesquels les atomes d'azote sont pratiquement tous éliminés. Une hypothèse expliquant ce résultat considère que les atomes d'azotes présents à la surface et à l'intérieur des parois des **N-NTC** n'ont pas la même stabilité thermique⁽¹¹⁶⁾. A 1500°C, la plupart des azotes à la surface des parois des **N-NTC** sont éliminés, ce qui laisse penser que les 20 % d'azote mesurés par XPS sont situés à l'intérieur des parois des **N-NTC**, et ne sont donc pas accessibles électrochimiquement. Par

conséquent, la réponse électrochimique des **N-NTC** recuits à 1500°C est très proche de celle des **N-NTC** traités à 2000°C.

Nous rapportons maintenant l'effet du traitement thermique sur la réponse électrochimique des **N-NTC**, évaluée par la détermination du paramètre **S-AO₂** et de la valeur de **n**, qui ont été effectuées sur des collections d'électrodes préparées avec des **N-NTC** bruts et traités à différentes températures. En raison du faible rendement de synthèse des **N-NTC** et pour limiter la consommation des **N-NTC**, nous avons effectué uniquement 3 électrodes avec des chargements à 1000, 1200 et 1500 µg **N-NTC** par cm² (chargements non corrigée de la teneur en fer) pour chaque température de recuit. Après les traitements thermiques, la quantité d'azote contenue dans les **N-NTC** varie, elle diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Comme nous l'avons déjà évoqué (chapitre III page 139), l'accessibilité « électrochimique » des sites azotés n'est pas connue, et de plus ici la teneur en azote variant suite au recuits, il semble d'autant plus préférable d'exprimer le paramètre **S-AO₂** en m² par gramme de **N-NTC**. L'évolution de **S-AO₂** et de **n** seront ici elles aussi exprimées en fonction de la densité de **N-NTC** dans les électrodes poreuses.

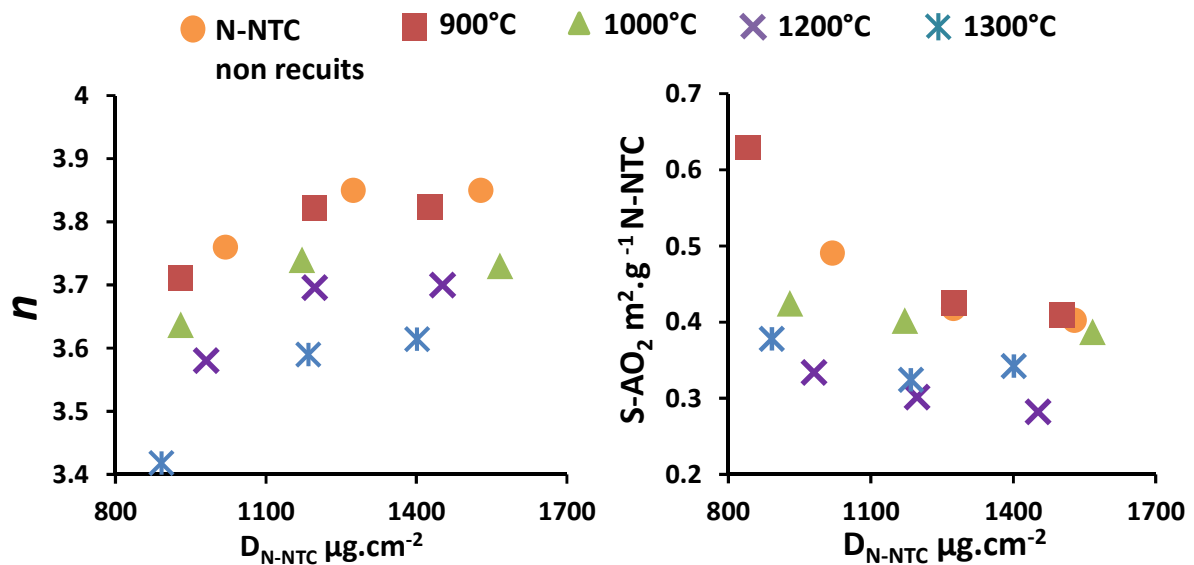


Figure IV-31 : n et **S-AO₂** en m².g⁻¹ de **N-NTC** en fonction de la densité de **N-NTC** (en µg **N-NTC**.cm⁻²) pour les électrodes préparées avec les **N-NTC** non recuits et recuits à différentes températures. Les densités de **N-NTC** ne sont pas corrigées de la teneur en fer.

Nous considérons tout d'abord les évolutions de la sélectivité (Figure IV-31 à gauche). A 900°C, nous éliminons l'azote moléculaire (azote h1), cependant l'azote h2 (N-graphitique) et l'azote h3 (N-pyridinique) ne sont pratiquement pas affectés. Sur la Figure IV-31, nous observons que l'évolution de la valeur de n pour les **N-NTC** recuits à 900°C est très proche de celle des **N-NTC** bruts. Ceci est donc une autre manière de constater que l'azote moléculaire ne joue aucun rôle dans la réduction de O₂. Quand la température augmente, la valeur maximum de n diminue progressivement. Si nous restons sur l'hypothèse que la réduction de O₂ par les **N-NTC** génère H₂O₂ comme produit intermédiaire, et que celle-ci peut être réduite avant de quitter la porosité de la couche, ce résultat est cohérent : quand la température augmente, nous éliminons des sites d'azote actifs, ainsi on peut raisonnablement penser que la densité volumique des sites actifs diminue. L'eau oxygénée produite a donc plus de chance de s'échapper de l'électrode avant d'être réduite ; par conséquent la valeur de n diminue. Enfin, à 2000°C, tous les atomes d'azote sont éliminés et la valeur de n dévient égale à 2,07 ; cette valeur est très proche de celle enregistrée sur des nanotubes de carbone **non azotés** d'après la littérature ($n = 2 \pm 0,2$)⁽⁹⁵⁾ et selon les mesures que nous avons-nous-mêmes effectuées. A 1500°C, la valeur de n mesurée est de 2,37 même si les **N-NTC** contiennent encore 20 % d'azote h2 (N-graphitique) par rapport aux **N-NTC** non recuits d'après l'XPS. Ce résultat renforce l'hypothèse faite précédemment que les 20 % d'azote mesurés par XPS sont essentiellement situés dans la partie externe des parois des **N-NTC** mais à l'intérieur de celles-ci et de ce fait ne sont pas accessibles électrochimiquement.

Nous analysons maintenant les tendances observées pour le paramètre **S-AO₂** selon la température de recuit (Figure IV-31 à droite). Tout d'abord, sans surprise, la valeur de **S-AO₂-plateau** des **N-NTC** recuit à 900°C est très proche de celle des **N-NTC** non recuits. On observe ensuite, lorsque la température de traitement augmente, que la valeur de **S-AO₂** diminue. Ce résultat suggère donc une perte d'activité, il est cohérent avec les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique à 5 mV.s⁻¹ (figure IV-30). Enfin il faut également noter que la diminution de S-AO₂ est observée alors même que la valeur de la sélectivité diminue. Selon les équations utilisées pour la détermination de **AO₂** (chapitre II page 92), toute chose étant égale par ailleurs, une diminution de n conduit à une augmentation de

AO₂. Il semble donc que la diminution observée pour le paramètre **S-AO₂** est réellement significative. Dans le paragraphe suivant nous abordons la question du rôle du résidu de catalyseur de croissance à base de fer contenu dans les électrodes à base de **N-NTC**.

IV.IV. Etude du rôle du fer dans les N-NTC sur la réponse en réduction de O₂

IV.IV.1. Teneur en fer dans les N-NTC et traitements thermiques

Le rôle du fer dans la réduction de O₂ dans les matériaux de carbone azoté est fortement débattu dans la littérature. L'analyse du rôle du fer par rapport aux informations présentes dans la littérature est compliquée par le fait que les structures à base de carbone et de fer ne sont pas toutes à base de nanotubes de carbone (chapitre I). Dans certains systèmes à base de carbone et d'azote (ne correspondant pas à des structures de type nanotube) et dont la formation implique la présence de fer en grande quantité, il est rapporté que des espèces de type Fe-N_x dans lesquels le fer, complexé par un/des ligands comportant un/des atomes d'azote, est le site actif de réduction de l'oxygène ⁽⁴¹⁾ ⁽¹³⁸⁾. Par ailleurs, Maldonado *et al.* ⁽⁵³⁾ et Ozkan *et al.* ⁽¹³⁹⁾ qui ont initialement rapporté l'intérêt potentiel des nanotubes de carbone azotés pour la réduction de O₂, proposent que le résidu à base de fer issu du catalyseur de croissance des **N-NTC** ne participe pas à la réduction de O₂. Dans nos **N-NTC**, rappelons qu'un pourcentage massique de fer de 10,5 % a été mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG) sur la poudre issue de la synthèse et que nous avons établi une méthode de dosage du fer par fluorescence X simple à mettre en œuvre et directement utilisable sur les électrodes poreuses que nous fabriquons (chapitre III).

Afin d'étudier l'effet du fer, l'idéal est de pouvoir l'éliminer sans affecter l'azote dans les **N-NTC**, puis de comparer la réponse de la réduction de O₂ avant et après l'élimination du fer. En fait, quand nous traitons nos **N-NTC** thermiquement, la quantité de fer dans les **N-NTC** commence à diminuer uniquement à partir d'un certain seuil de température. La Figure IV-32 montre sur un même graphe, et pour des électrodes n'ayant pas subi de mesure

électrochimique, l'évolution de la teneur en azote issue des mesures XPS, l'évolution de la teneur en fer déduite des mesures XPS, et enfin celle de la teneur en fer obtenues par mesures de fluorescence X.

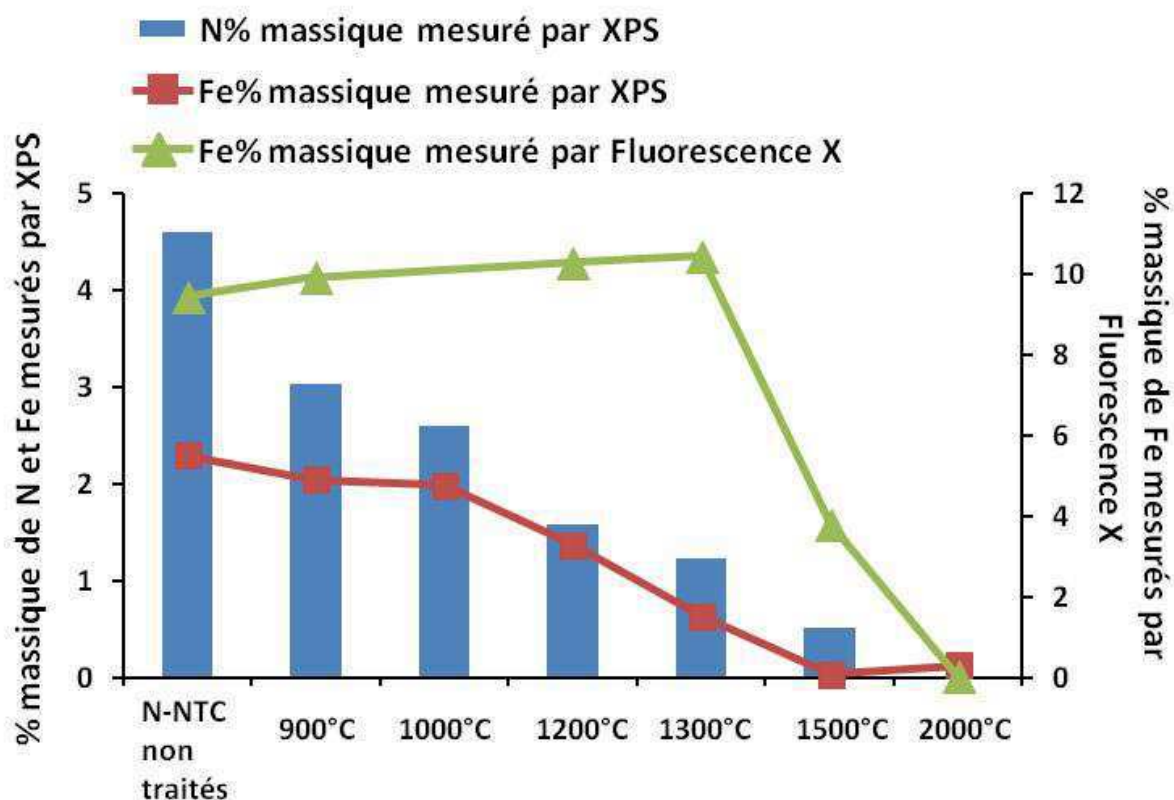


Figure IV-32 : Pourcentages massiques de N et Fe mesurés par XPS et pourcentage massique de Fe obtenu par fluorescence X sur des électrodes n'ayant pas subi de mesure électrochimique.

A partir des résultats indiqués sur cette figure nous pouvons formuler les remarques suivantes :

- Pour les **N-NTC** bruts, le pourcentage massique de fer obtenu par fluorescence X (10 %) est beaucoup plus élevé que celui mesuré par XPS (2,3 %). Résultat attendu puisque la mesure XPS analyse la surface du matériau, mais qui laisse penser que la plupart de fer est présent à l'intérieur de la structure des **N-NTC**.

- Il semble que le fer présent à la surface des **N-NTC** est moins stable thermiquement que le fer situé plus à l'intérieur des **N-NTC**. En effet, on constate que le pourcentage massique de fer obtenu par XPS commence à diminuer après 1000°C, tandis que celui mesuré par fluorescence X reste constant jusqu'à 1300°C.

D'après les analyses XPS, les traitements thermiques provoquent à la fois une diminution de la quantité de fer et de celle d'azote. Il est donc difficile de dire si l'évolution de la réponse des **N-NTC** en réduction de O₂, en fonction de la température de traitement, est reliée à la diminution de fer ou d'azote. Pour éliminer le fer, de manière plus sélective par rapport à l'azote, il nous faut donc utiliser une autre approche. Nous avons choisi une procédure de traitements électrochimiques en oxydation qui est présentée dans le paragraphe suivant. Ce type de traitement est rapporté dans la littérature comme étant efficace vis-à-vis de l'élimination du fer dans les **N-NTC** ⁽⁹⁵⁾.

IV.IV.2. Elimination du fer dans les N-NTC par traitement électrochimique en oxydation

Nous avons précédemment rapporté (Chapitre III, Figure III-6, page 123), qu'après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans le domaine de potentiel + 0,04 à + 0,8 V vs. ENH à une vitesse de balayage constante (100 mV.s⁻¹), on perd environ 40 % de fer par rapport aux électrodes de **N-NTC** n'ayant pas subi de mesure électrochimique. D'autre part, d'après la mesure XPS, on ne modifie pas la composition en azote après 100 cycles de voltampérométrie (Figure IV-33).

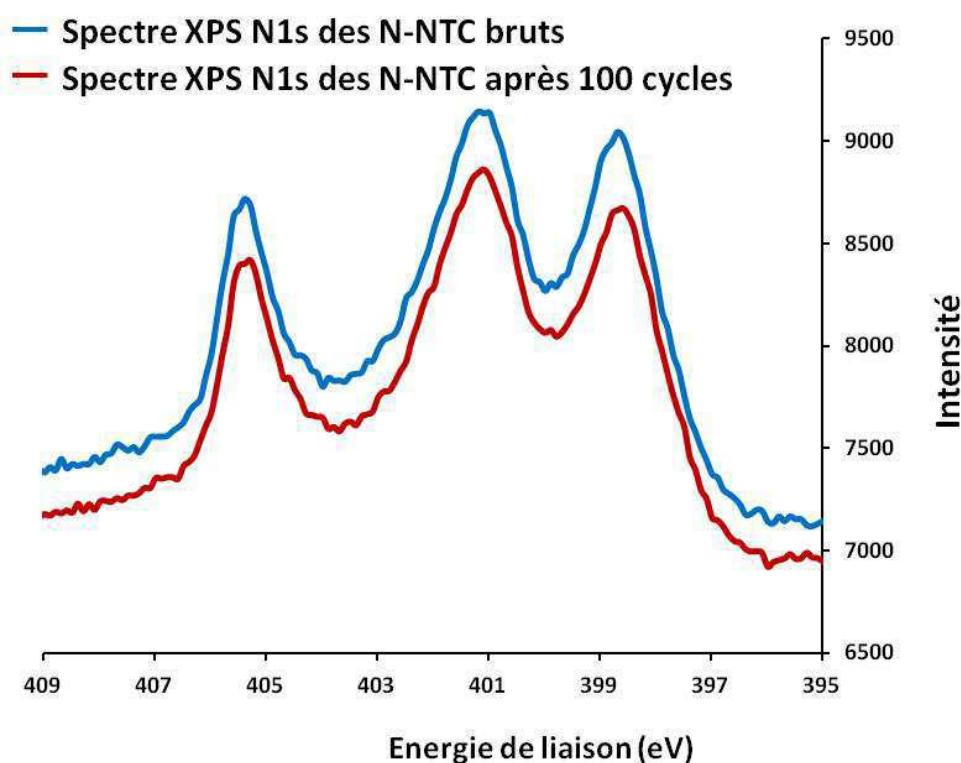


Figure IV-33 : Spectre XPS du signal d'azote N1s des **N-NTC** avant et après 100 cycles de voltampérométrie dans HClO₄ 1M dans le domaine de potentiel 0,8-0,04 V vs. ENH.

Pour étudier l'effet du potentiel en oxydation sur l'élimination du fer, nous avons procédé comme suit : quatre électrodes possédant le même chargement de **N-NTC** (1500 $\mu\text{g.cm}^{-2}$) ont été préparées. Une électrode sert de système de référence et ne subit pas de traitement électrochimique ; les trois autres électrodes sont cyclées 100 fois (vitesse de balayage 100 mV.s^{-1}) dans les domaines de potentiel différents 0,8-0,04V, 1,5-0,04V, 1,7-0,04V (vs. ENH), l'électrolyte est saturé en O₂ pendant les cyclages. Nous effectuons les mesures de **AO₂** et **n** après ces différents traitements et nous procédons ensuite à l'analyse des électrodes par XPS et par fluorescence X. Sur la Figure IV-34, nous observons une diminution du pourcentage massique de fer quand le potentiel en oxydation augmente, ceci à la fois par la mesure XPS et par la mesure de fluorescence X. Lorsque que la borne en oxydation atteint 1,7 V vs. ENH, on perd environ 60 % de fer par rapport aux **N-NTC** non cyclés.

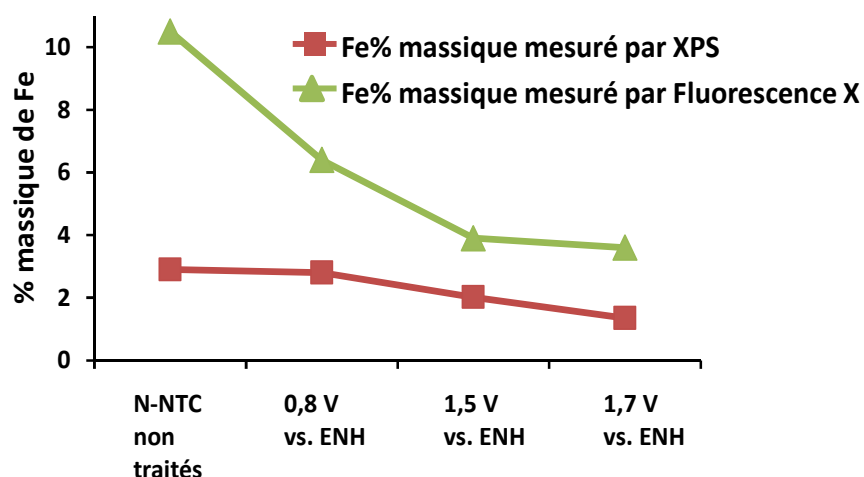


Figure IV-34 : Pourcentages massiques de fer mesurés par XPS et par fluorescence X pour des électrodes à base de **N-NTC** avant et après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04 V et 1,7-0,04 V vs. ENH.

Le résidu de catalyseur de croissance à base de fer dans les **N-NTC** est constitué à l'issue de la synthèse pour l'essentiel de phases de fer α et fer γ et phases de carbure et/ou nitrure. Ceci n'exclut pas *a priori* la présence de fer dans des sites Fe-N_x similaires à ceux décrits par Jouen *et al.* ⁽¹⁴⁰⁾, bien que les structures électrocatalytiques concernées soient significativement différentes des **N-NTC**. Sur les images MET, les résidus de catalyseur de croissance présents sous forme de nanoparticules sont clairement visibles. Ces derniers se situent au centre des nanotubes (Figure IV-35, gauche), mais également à l'extérieur de ceux-ci (Figure IV-35, droite).

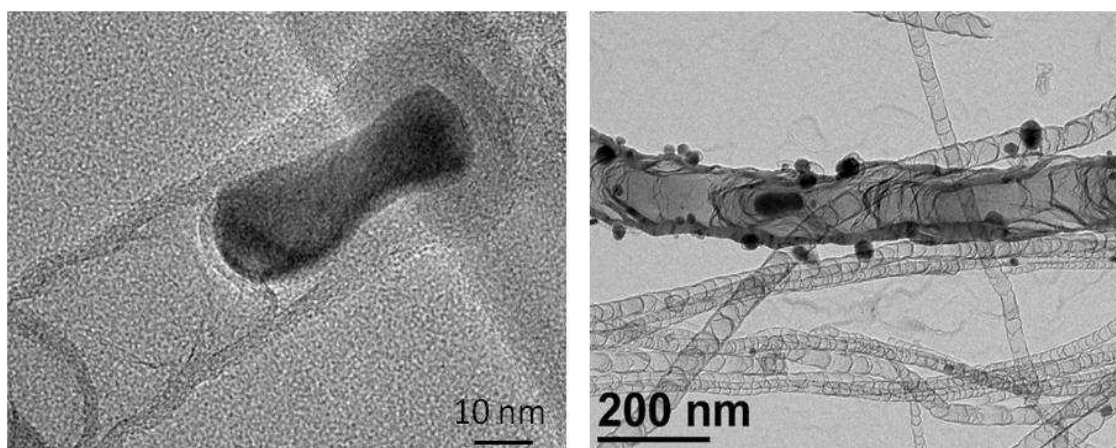


Figure IV-35 : Image METHR (gauche) des **N-NTC** et image MET (droite) des **N-NTC**.

Quand nous augmentons la borne de potentiel en oxydation en voltampérométrie cyclique, nous nous attendons donc à éliminer les résidus à base de fer accessibles électrochimiquement, c'est-à-dire ceux situés à l'extérieur des **N-NTC**. L'élimination des nanoparticules à base de fer peut être observée sur les images MET. Sur la Figure IV-36, nous observons que quand le potentiel augmente, la quantité de nanoparticules à base de fer à l'extérieur des **N-NTC** diminue. Ces clichés sont représentatifs des échantillons observés et présentent les mêmes caractéristiques en de nombreux endroits de ceux-ci. A 1,7 V vs. ENH, il ne reste pratiquement que des nanoparticules à base de fer situées à l'intérieur des **N-NTC**, non accessibles à l'électrolyte.

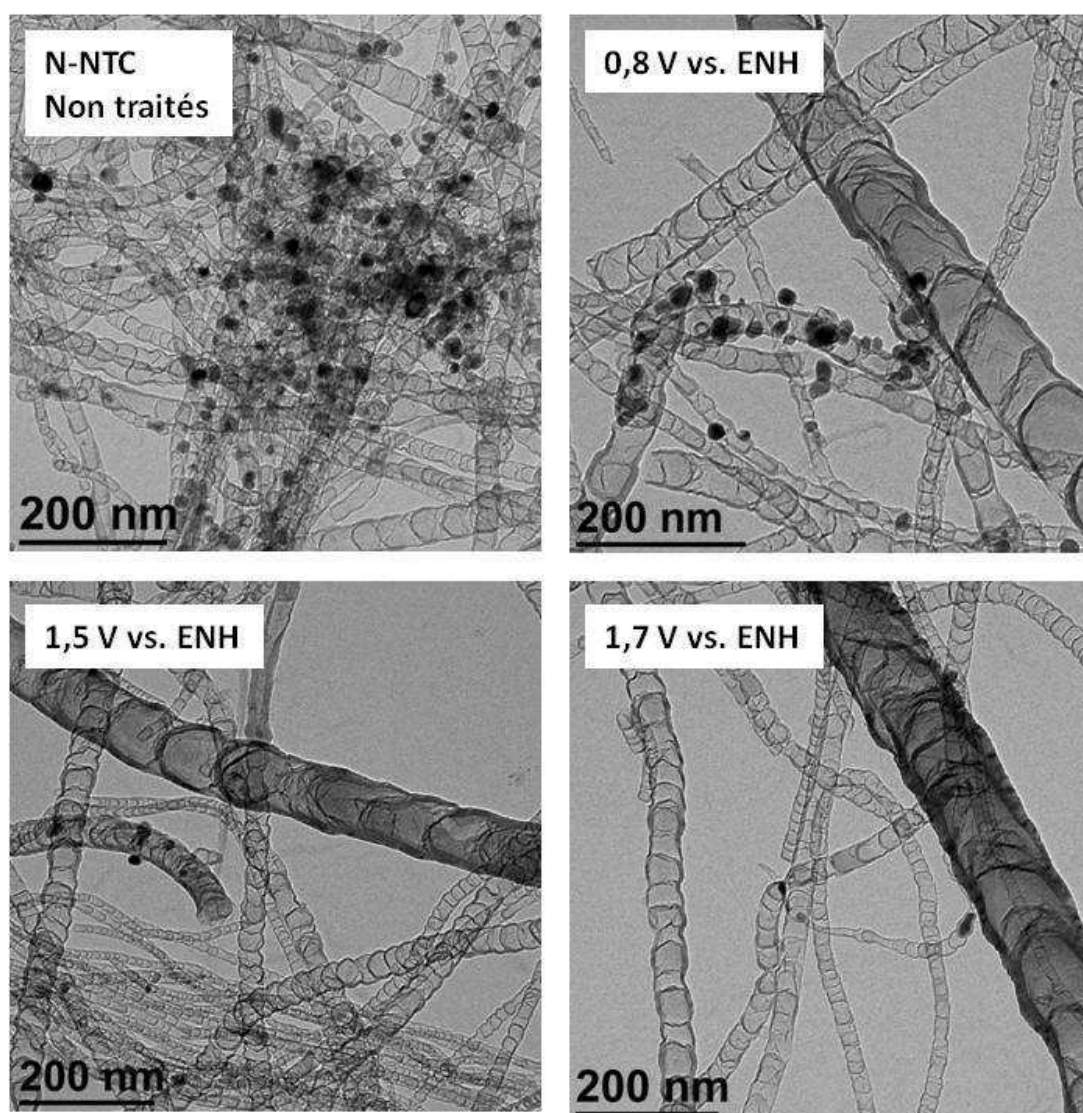


Figure IV-36 : Images MET des **N-NTC** avant et après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04V et 1,7-0,04 V.

Nous discutons maintenant de l'origine du signal réversible centré vers 0,7 V vs. ENH (Figure IV-37).

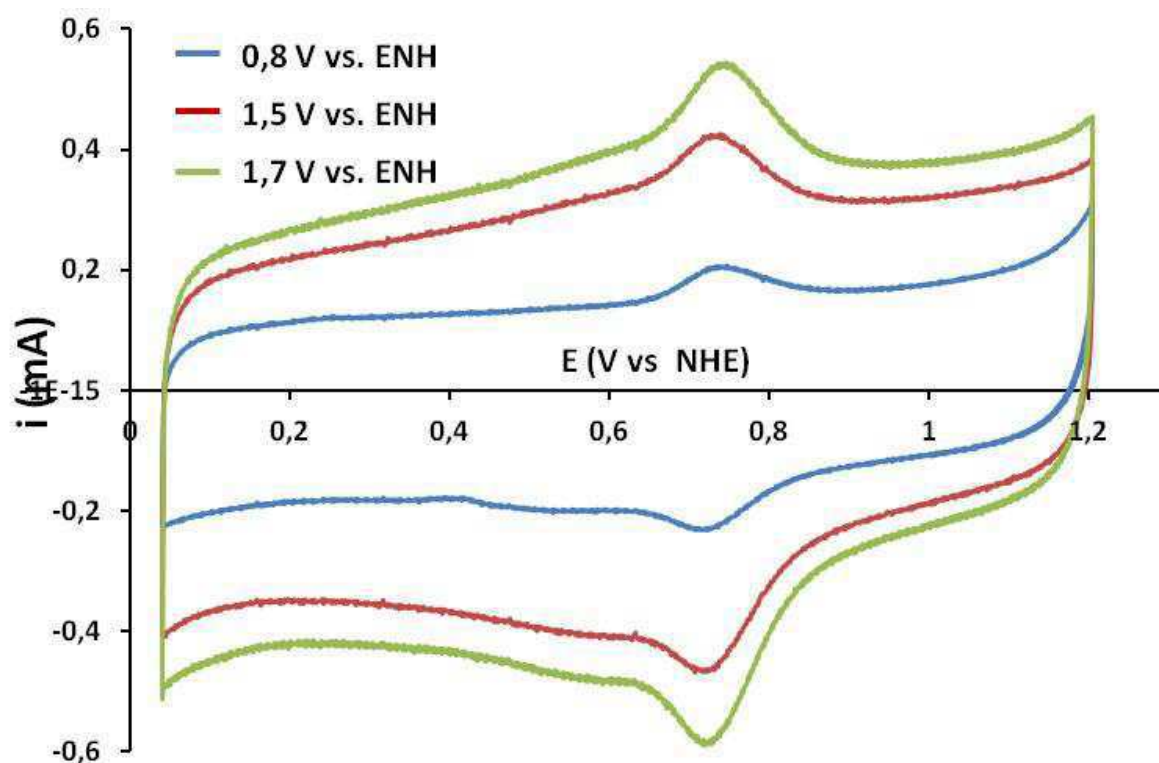


Figure IV-37 : Voltampérogrammes des **N-NTC** enregistrés sous Ar après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04 V et 1,7-0,04 V vs. ENH. (HClO₄, 1 M ; vitesse de balayage 5 mV.s⁻¹)

En premier lieu il faut mentionner que ce signal existe de manière plus ou moins marquée dans les structures électrocatalytiques décrites par Jaouen *et al.* ⁽¹⁴⁰⁾. Ces derniers proposent (pour des structures qui ne sont pas des **N-NTC**) son attribution à des groupes fonctionnels constitués de C, N, O et/ou H. Nos résultats montrent que le cyclage en oxydation provoque une augmentation du courant associé à ce système réversible et également une diminution de la teneur en fer dans nos échantillons. Par ailleurs, l'analyse XPS des électrodes cyclées en oxydation montre une augmentation de la teneur en oxygène dans les **N-NTC** lorsque le potentiel d'oxydation augmente (Figure IV-38).

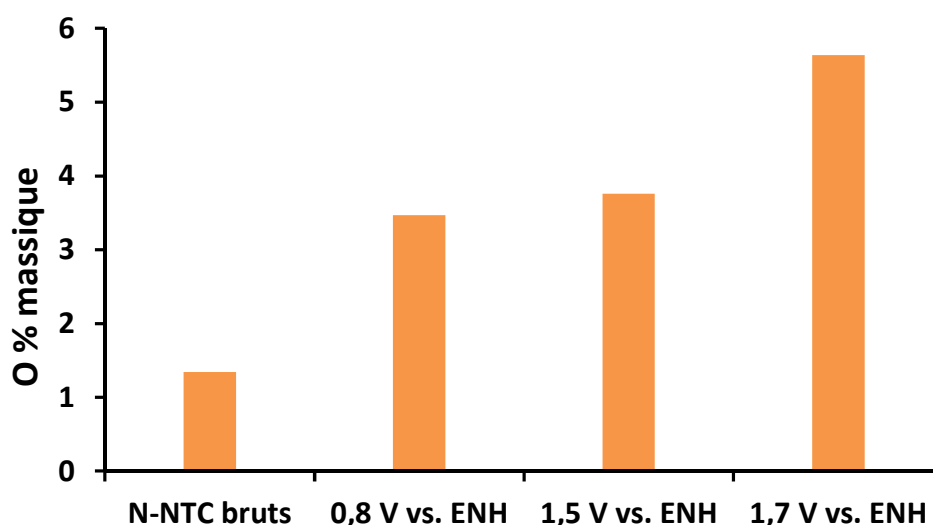


Figure IV-38 : Pourcentage massique d'oxygène mesuré par XPS des **N-NTC** avant et après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04V et 1,7-0,04 V.

Cette évolution n'est pas surprenante car aux potentiels d'oxydation mis en jeu, l'oxydation de la surface des **N-NTC** est vraisemblable. Elle est d'ailleurs décrite pour des expériences d'oxydations électrochimiques de **N-NTC** visant à éliminer le résidu de catalyseur de croissance à base de fer ⁽⁹⁵⁾. On peut donc proposer comme Jaouen *et al.* l'attribution du système réversible centré sur 0,7 V vs. ENH des groupes fonctionnels constitués de C, N, O et/ou H.

Nous commentons maintenant l'augmentation de la valeur du courant capacitif observé suite aux traitements en oxydation (Figure IV-37). Celle-ci est probablement à relier à l'introduction de fonctions polaires que l'on peut elle-même associer à l'augmentation de la quantité d'oxygène à la surface des **N-NTC**. Cette interprétation est cohérente avec les évolutions observées pour le courant capacitif suite aux traitements thermiques, pour laquelle l'élimination de fonctions polaires conduit au contraire à une forte diminution du courant capacitif. Nous avons mentionné l'augmentation de la teneur en oxygène suite aux traitements électrochimiques. On pouvait s'attendre à observer en conséquence une modification du signal XPS du carbone C1s. Cependant, la Figure IV-39 montre qu'une telle

évolution n'est pas observée, il est possible que la fraction d'atomes de carbone touchée par l'oxygène soit trop faible pour que des évolutions soient observées sur les spectres.

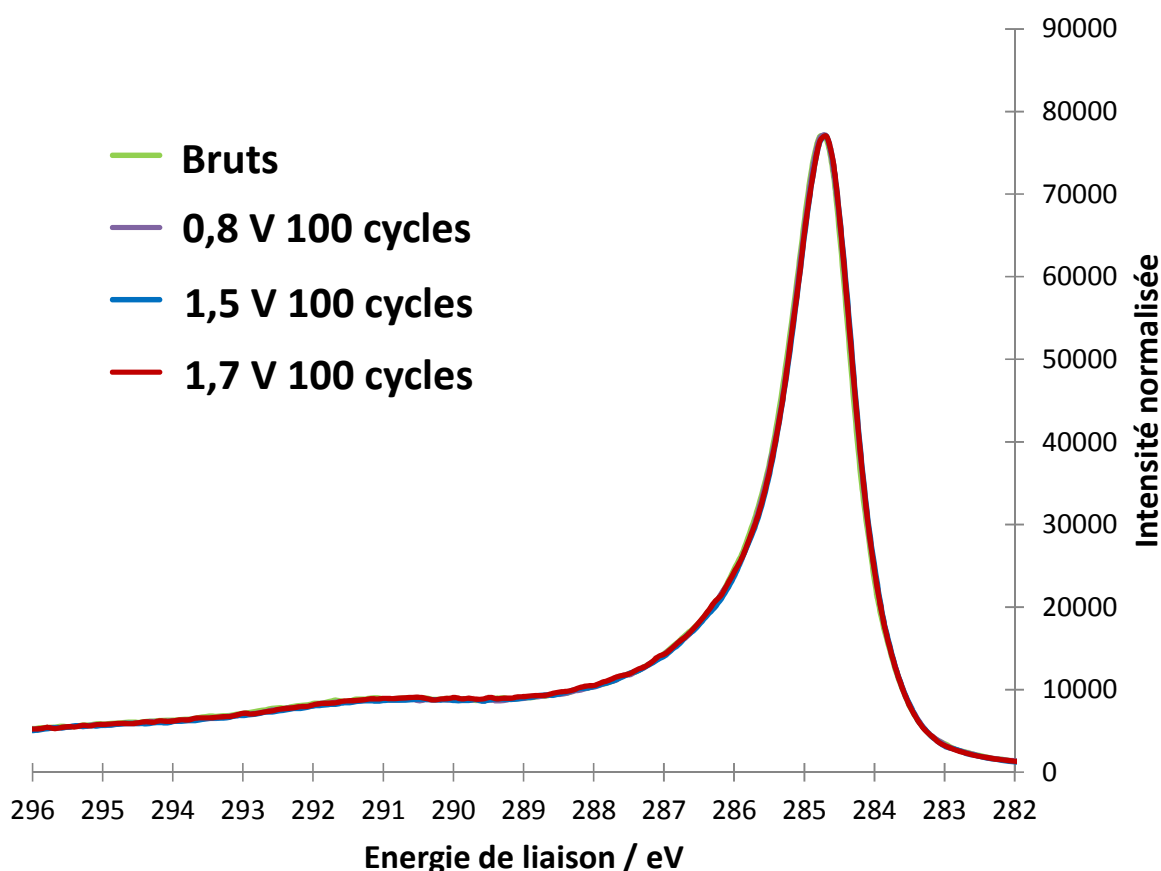


Figure IV-39 : Spectres XPS du signal du carbone C1s des **N-NTC** avant et après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04V et 1,7-0,04 V vs. ENH.

En revanche l'analyse XPS de l'azote N1s sur ces échantillons montre des résultats à notre connaissance non décrits dans la littérature. En effet, les spectres XPS (Figure IV-40) révèlent suite aux cyclages en oxydation les éléments suivants : une perte d'azote moléculaire se produit (diminution du pic h1) tandis que les structures correspondant à h2 et à h3 semblent évoluer un peu. De plus, on observe une modification nette de l'intensité du signal vers 400 eV. Ces évolutions semblent traduire une modification de certains sites azotés au cours de l'oxydation électrochimique.

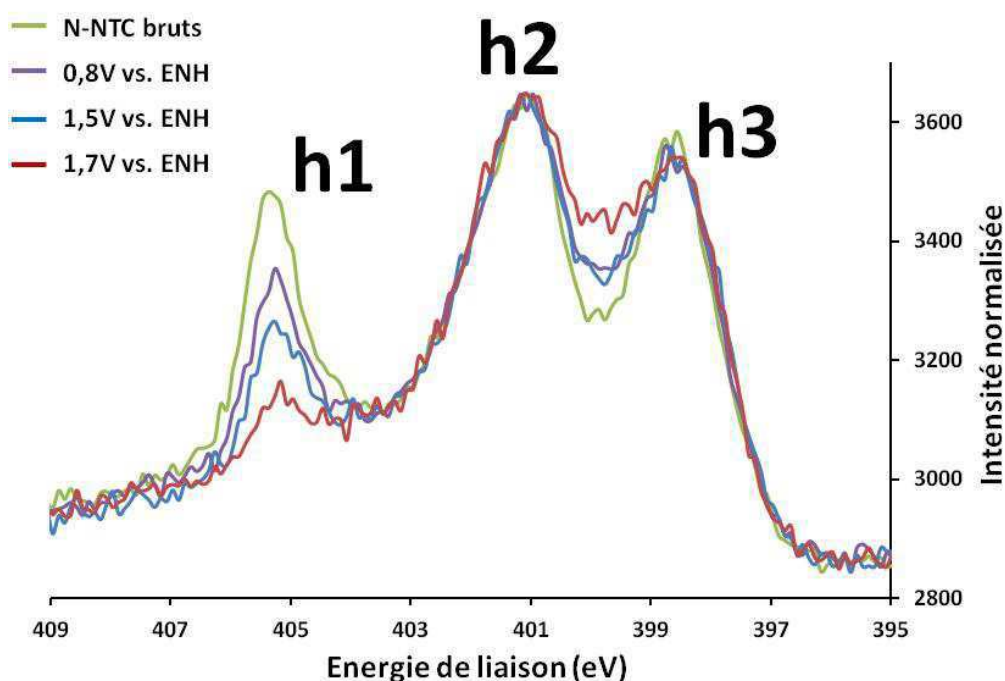


Figure IV-40 : Spectres XPS du signal d'azote N1s des **N-NTC** avant et après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04V et 1,7-0,04 V vs. ENH.

La Figure IV-41 montre la valeur du rapport Azote/Carbone au cours des traitements électrochimiques dans lequel la contribution de l'azote moléculaire a été déduite. On constate que le rapport N/C ne varie pratiquement pas ce qui suggère une transformation de certains types d'azotes en d'autres types d'azotes.

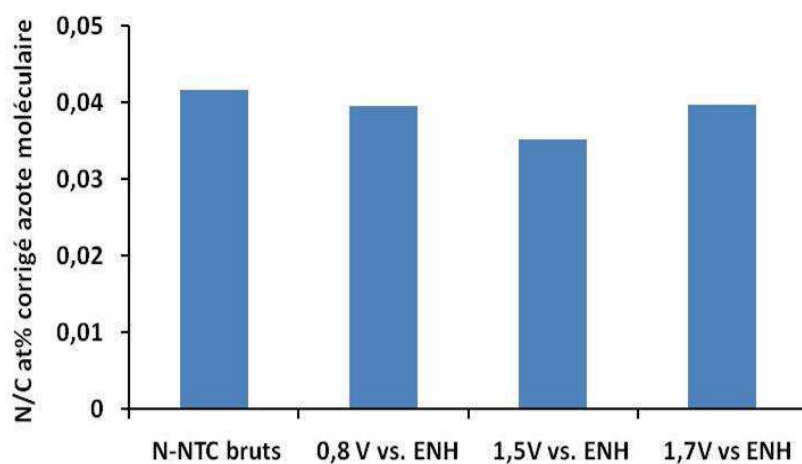


Figure IV-41 : Valeur du rapport Azote/Carbone au cours des traitements électrochimiques dans lequel la contribution de l'azote moléculaire a été déduite.

Ces résultats intéressants doivent être analysés plus profondément, un recours à une déconvolution fine des spectres N1s pourrait peut-être permettre une meilleure compréhension des évolutions observées.

IV.IV.3. Etude de la réponse électrochimique des N-NTC après l'élimination du fer par le traitement électrochimique en oxydation

Les mesures de ΔO_2 et n ont été effectuées sur les électrodes après les 100 cycles de voltampérométrie cyclique avec une borne en oxydation croissante. Nous allons tout d'abord comparer leurs réponses en réduction de O₂ à 5 mV.s⁻¹ après l'élimination de fer. La soustraction des voltampérogrammes enregistrés sous Argon de ceux enregistrés sous O₂ est présentée sur la Figure IV-42 pour les échantillons traités par cyclage électrochimique.

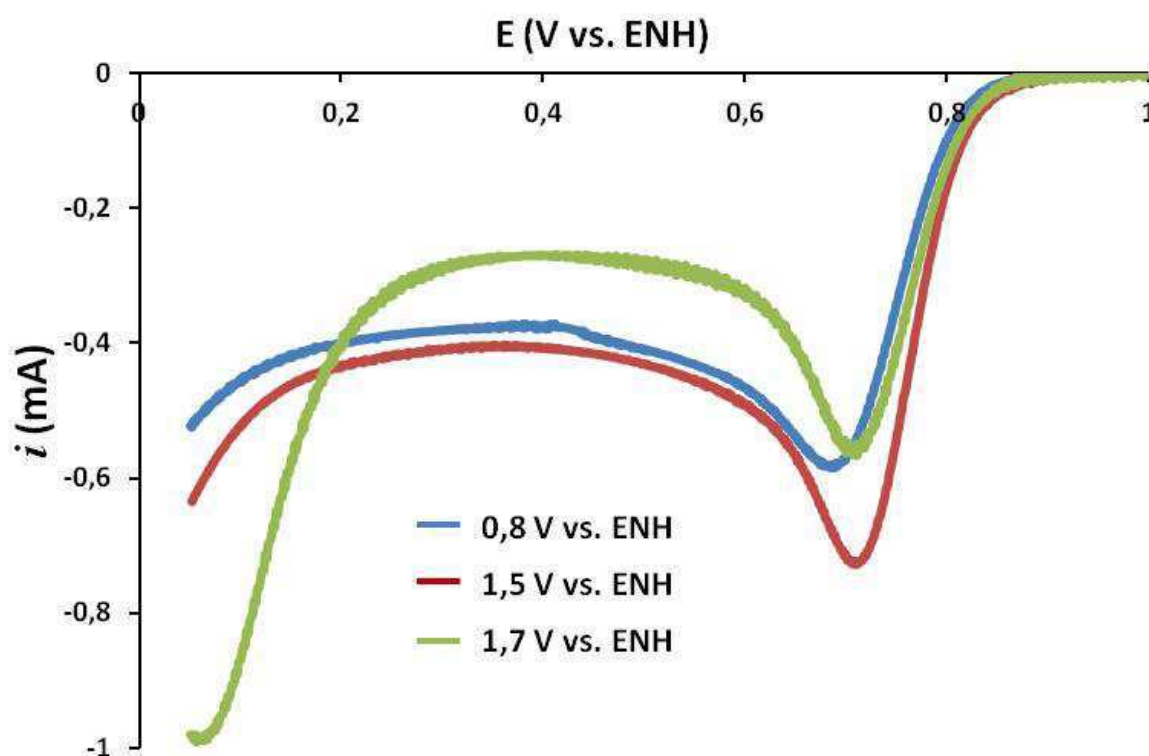


Figure IV-42 : Soustraction du voltampérogramme enregistré sous O₂ par celui enregistré sous Ar des électrodes de **N-NTC** après 100 cycles de voltampérométrie cyclique dans les domaines de potentiel 0,8-0,04 V ; 1,5-0,04V et 1,7-0,04 V vs. ENH ; HClO₄, 1 M ; vitesse de balayage 5 mV.s⁻¹.

Après que l'électrode a été traitée à 1,5 V vs ENH, nous voyons que le courant de pic augmente de 20 % par rapport à l'électrode cyclée dans le domaine de potentiel 0,8-0,04 V vs. ENH, tandis que le potentiel de pic reste lui constant. Quand nous augmentons le potentiel d'oxydation à 1,7 V vs. ENH, le courant de pic diminue, et sa valeur redevient très proche de celle de l'électrode traitée à 0,8 V vs. ENH, le pic de potentiel montrant des évolutions faibles. Ainsi, cela suggère qu'après avoir éliminé la plupart du fer accessible électrochimiquement, nous n'avons pas détruit l'activité de réduction de O₂ des électrodes. Les valeurs de *n* mesurées pour ces trois électrodes sont égales respectivement à 3,81 ; 3,83 ; 3,84. Les valeurs de **AO₂** brutes pour ces trois électrodes sont égales respectivement de 3,39 ; 5,05 et 4,92 cm². Nous observons que l'élimination du fer n'a pas d'influence sur la valeur de *n* et de plus, après le traitement électrochimique à plus haut potentiel 1,5 V, il semble que l'activité en réduction de O₂ soit améliorée. En s'appuyant sur ces résultats, nous proposons donc que le fer présent dans les **N-NTC** ne participe pas à la réduction de O₂.

Pour expliquer l'augmentation du courant de pic après le traitement à 1,5 V vs. ENH, nous proposons une hypothèse qui est présentée sur la Figure IV-43.

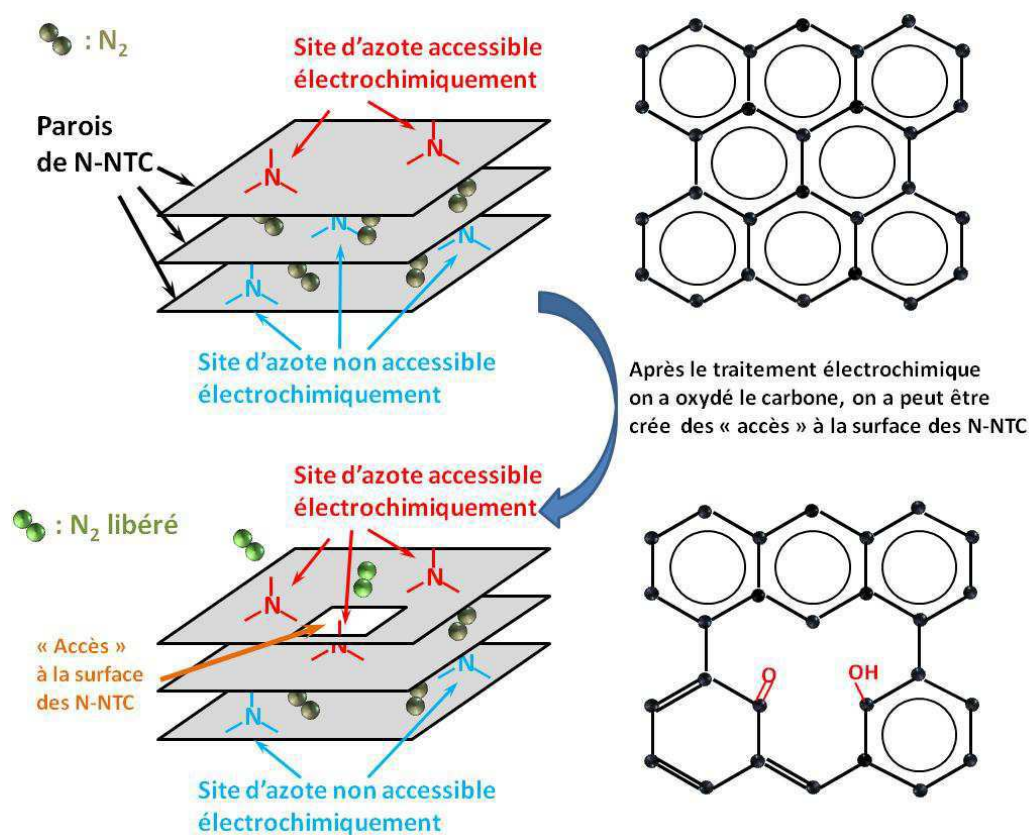
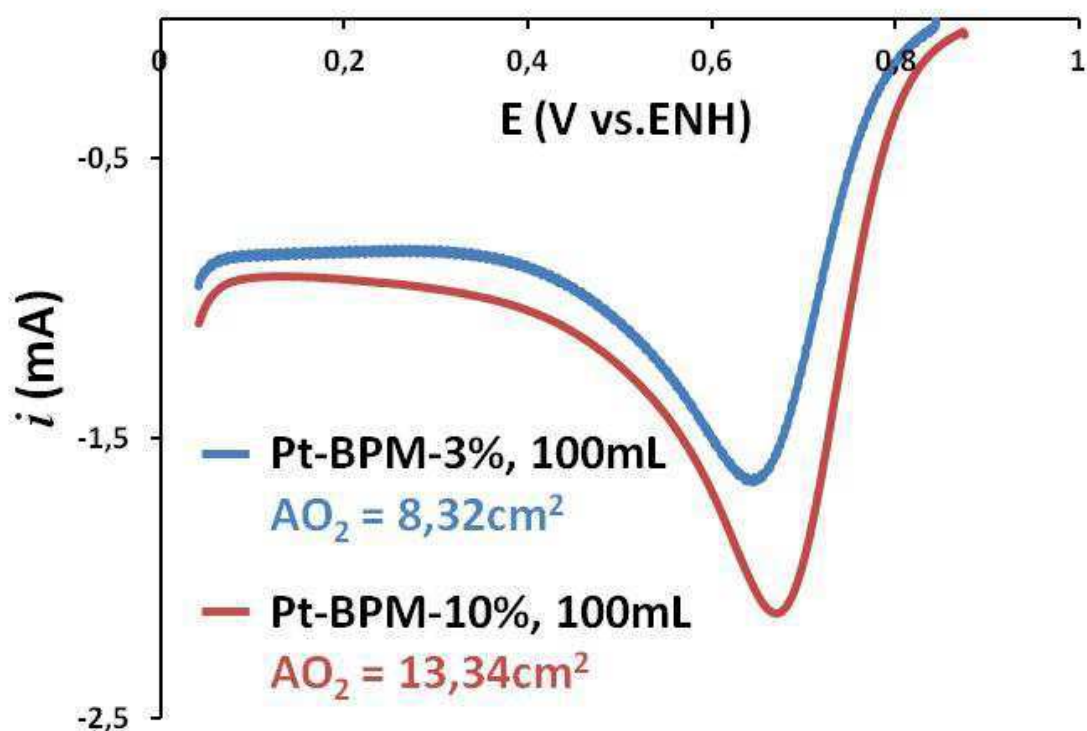


Figure IV-43 : Schéma de l'hypothèse de « libération » des sites d'activés.

Les sites d'azotes accessibles électrochimiquement sont des sites situés à la surface la plus externe des **N-NTC**. Par le traitement à 1,5 V vs. ENH, nous aurions brisé des liaisons C-C et formé des espèces oxydées ; nous aurions ainsi créé des « accès » à la surface des **N-NTC**. Grâce à ces « accès », des sites d'azote non accessibles électrochimiquement initialement car trop enfouis dans la paroi à multifeuillets des **N-NTC** deviendrait alors des sites accessibles : on aurait donc « libéré » des sites d'actifs supplémentaires. Cet effet augmenterait le nombre des sites actifs accessibles électrochimiquement à la surface des **N-NTC**, et expliquerait l'augmentation du courant de pic de réduction et celle de la valeur brute de AO_2 . Ce résultat est cohérent avec ceux enregistrés sur les systèmes poreux modèles à base de platine (chapitre II) : pour des électrodes à base d'un même type de **NP** (**Pt-BPM** par exemple), pour un volume de filtration donné (pour lequel la masse des **NTC** déposé est la même), quand le taux de couverture de **NP** sur **NTC** augmente, le courant de pic augmente ainsi que la valeur brute de l'aire AO_2 (Figure IV-44).



Enfin, la formation de ces « accès » dans la paroi des **N-NTC** permettrait à l'azote moléculaire de s'échapper des **N-NTC**, expliquant ainsi la diminution d'intensité d'azote h1 sur les spectres XPS de signal N1s (Figure IV-40).

Pour terminer le commentaire sur ces résultats, nous pouvons maintenant considérer les évolutions se produisant suite au cyclage réalisé jusqu'à 1,7 V vs. ENH. Ces conditions de traitement conduisent à une diminution du courant de pic de réduction de O₂ : c'est peut-être à ce potentiel que l'on commence à détruire des sites actifs. On constate également dans ces conditions une augmentation du courant de réduction entre 0 et 0,2 V vs. ENH. Cette augmentation pourrait être liée à la formation des groupes fonctionnels à base de carbone et d'oxygène. En effet, Larsen *et al.*⁽¹⁴¹⁾ montrent qu'après avoir fonctionnalisé la surface des nanotubes de carbone non azotés avec des espèces oxygénées, l'activité de la réduction de O₂ des **NTC non azotés** dans la domaine de potentiel 0 à 0,2 V vs. ENH est améliorée. Mais cette interprétation n'est pas possible dans notre cas puisque l'oxygène présent aux abords des sites actifs dans la porosité de l'électrode a été en principe consommé par les sites azotés à un potentiel plus élevé. Peut-être ce second pic correspond-il à la réduction de l'eau oxygénée produite au cours de la réduction de O₂ par les sites azotés. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour clarifier ce point.

IV.V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'impact de traitements thermiques contrôlés sur la composition et la structure des **N-NTC**. Cette étude est effectuée par les analyses de XPS et spectroscopie Raman. Les spectres XPS ont été analysés en considérant simplement les trois maximums d'intensité du signal d'azote N1s (h1, h2 et h3), qui représentent essentiellement les azotes de type moléculaire, l'azote graphitique et l'azote pyridinique. Nous avons également discuté des décompositions possibles des spectres XPS du signal d'azote N1s, ce qui peut déboucher à terme sur une analyse plus fine des types d'espèces azotées mises en jeu dans les **N-NTC**. Les choix de décomposition des spectres sont basés sur

la contrainte imposée en particulier sur la largeur à mi-hauteur choisie pour les pics. Il reste que la déconvolution n'est jamais univoque, et que, face aux modifications observées suite aux traitements thermiques, les effets de structure jouent un rôle moins important que les effets d'environnement chimique sur l'allure des spectres XPS. Les modifications structurales induites par les traitements thermiques sont en revanche clairement révélées par la spectroscopie Raman.

Les résultats d'électrochimie des **N-NTC**, avant et après les traitements thermiques, montrent le rôle majeur des sites azotés dans la réduction de l'oxygène. La structure bambou des **N-NTC** elle-même ne semble pas jouer de rôle important. Il semble que les sites en majeure partie responsables de l'activité en réduction de O₂ soient les sites graphitiques. Les résultats d'analyse quantitative menée par XPS et par ANR montrent clairement une accessibilité restreinte des sites azotés des **N-NTC**, du fait de leur structure multifeuillets qui rendrait la plupart des sites azotés présents inaccessibles à l'oxygène. Le paramètre **S-AO₂** exprimé en m²/g⁻¹ de N-NTC montre une évolution qui semble cohérente puisqu'il diminue lorsque des sites azotés sont éliminés. Des expériences complémentaires concernant des mesures d'épaisseur pourraient utilement compléter ces résultats.

Des traitements électrochimiques en oxydation ont été utilisés pour étudier le rôle du fer sur l'activité de réduction de O₂ de nos **N-NTC**. Nous proposons que la présence de fer n'ait pas d'influence sur l'activité de réduction de O₂ de nos **N-NTC**. De plus, il semble que nous pourrions améliorer l'activité de réduction de O₂ des électrodes en rendant des sites actifs accessibles par des traitements électrochimiques en oxydation.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons élaboré des électrodes poreuses modèles à partir de nanoparticules de platine greffées de molécules, combinées à des nanotubes de carbone (**NP/NTC**). Grâce au contrôle du taux de couverture des nanotubes par les nanoparticules greffées, différentes structures d'électrodes poreuses ont été réalisées. Cette technique permet de former des collections d'électrodes poreuses couvrant une très large gamme de chargement en catalyseur, de quelques 10^{-1} μg à quelques centaines de μg de Pt par cm^2 . Ces résultats complètent et étendent des études antérieures grâce à la mise en œuvre de nanoparticules de platine greffées d'une composante organique de haut poids moléculaire.

Ces réalisations nous ont permis d'établir deux méthodes originales de caractérisation des électrodes poreuses dédiées à la réduction de l'oxygène. Ces deux méthodes sont d'une part, une méthode alternative à l'utilisation d'électrodes tournantes pour la détermination de la sélectivité de la réduction de l'oxygène qui correspond au nombre d'électrons impliqués dans la réduction de O_2 , et d'autre part, la détermination d'une aire d'électrode poreuse directement associée à la réduction de l'oxygène.

Concernant la sélectivité, nos résultats suggèrent que quelle que soit la structure des électrodes à base de **NP/NTC**, l'eau oxygénée est produite comme espèce intermédiaire pendant la réduction de O_2 . Concernant l'aire d'électrode poreuse, nous avons défini un paramètre nommé aire spécifique associé à la réduction de O_2 notée **S-AO₂**, qui permet de caractériser les électrodes poreuses. Ce paramètre a été exprimé dans un premier temps en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ de platine. Pour chacune des **structures poreuses modèles NP/NTC** préparées, les évolutions de cette aire spécifique et de la sélectivité **n** en fonction du chargement en platine montrent une tendance identique : la valeur de **S-AO₂** et celle de **n** deviennent constantes quand le chargement en platine passe au-dessus d'une valeur de chargement critique. Des mesures d'épaisseur de couche active nous ont permis de proposer une explication à l'évolution du paramètre **S-AO₂** au-dessous du seuil de chargement critique en catalyseur, puis elles nous ont conduit à proposer que la densité volumique de catalyseur

dans la couche active est le paramètre déterminant dans les valeurs caractéristiques (n et $S\text{-AO}_2$) des structures d'électrodes poreuses. En particulier, l'aire spécifique d'électrode poreuse associée à la réduction de O_2 peut être exprimée en cm^2 d'aire AO_2 par cm^3 de couche active (cm^2/cm^3) et/ou en cm^2 d'aire AO_2 par cm^3 de couche active par gramme de Pt ($\text{cm}^2/\text{cm}^3/\text{g Pt}$). Nous avons constaté que cette dernière valeur spécifique augmente lorsque la densité volumique de platine dans la couche active diminue. Les évolutions constatées d'une structure à l'autre ont été interprétées à l'aide du modèle des réseaux de microélectrodes et d'une contribution d'autant plus élevée du phénomène de diffusion sphérique quand la distance moyenne entre les cœurs de platine augmente.

Dans un second temps (Chapitre III), nous avons réalisé des structures d'électrodes poreuses à partir de nanotubes de carbone azoté (**N-NTC**) obtenus par CVD catalytique. Ce type de matériau est très étudié dans la littérature pour son activité de réduction de O_2 prometteuse.

Les mêmes méthodes de caractérisation originales développées dans ce travail, déterminations de n et du paramètre $S\text{-AO}_2$, ont été mises en œuvre pour caractériser des collections d'électrodes poreuses à base de **N-NTC portant des chargements croissants**. Nous avons montré que la tendance de ces deux paramètres en fonction du chargement en catalyseur à base de **N-NTC** dans les électrodes poreuses sont exactement les mêmes que pour les structures modèles à base de platine. Ces résultats montrent que des valeurs de n et $S\text{-AO}_2$ constantes sont obtenues au-dessus d'une densité critique de chargement en catalyseur. A nouveau, des mesures d'épaisseur suggèrent que le paramètre **spécifique $S\text{-AO}_2$** peut être exprimé par unité de volume de couche active, ramené ou non à la quantité de catalyseur non noble de type **N-NTC**. Compte tenu du fait que dans les structures à base de **N-NTC**, on ne connaît pas quelle est l'accessibilité des sites actifs aux molécules de O_2 , nous pouvons proposer que la valeur spécifique de $S\text{-AO}_2$ exprimée en cm^2 par cm^3 de couche active peut présenter un intérêt pour comparer les performances potentielles relatives des **N-NTC** de caractéristiques différentes.

Concernant l'identification de la nature des sites actifs présentant dans les **N-NTC**, nous avons traité les **N-NTC** thermiquement à différentes températures afin d'éliminer

graduellement certains types de sites azotés, et avons mené des caractérisations par spectroscopie XPS, spectroscopie Raman et des caractérisations électrochimiques. Les résultats obtenus permettent de proposer les éléments suivants : les sites d'azote graphitiques semblent être en majeure partie responsables de l'activité de réduction de O_2 ; la plupart des sites azotés présents dans les **N-NTC** semblent inaccessibles à l'oxygène du fait de la structure à multifeuillets des **N-NTC**. Par ailleurs, les analyses de XPS et RAMAN nous montrent que les effets d'environnement chimique jouent un rôle plus important que les effets de structure sur l'évolution des spectres XPS en fonction de la température de traitement. Nous avons aussi discuté de la possibilité de décomposer les spectres XPS du signal d'azote N1s en choisissant différentes contraintes imposées, en particulier sur la largeur à mi-hauteur des pics.

Enfin, nous avons étudié le rôle du résidu de catalyseur de croissance des **N-NTC** à base de fer, sur l'activité de réduction de O_2 en utilisant des traitements électrochimiques en oxydation sur les électrodes poreuses. Les résultats suggèrent que le résidu à base de fer n'a pas d'influence sur l'activité de réduction de O_2 des **N-NTC**. De plus, il semble que l'activité de réduction de O_2 des électrodes à base de **N-NTC** pourrait être améliorée en rendant des sites actifs accessibles par des traitements électrochimique à 1,5 V vs. ENH.

Perspectives

Les perspectives ouvertes par les études fondamentales réalisées au cours de ce travail de thèse portent sur plusieurs aspects.

Concernant les nanomatériaux à base de carbone azoté, la détermination du paramètre **S-AO₂** doit être étendue à d'autres types de structures de même nature. Nous pouvons rappeler ici que c'est l'impossibilité de déterminer une surface électroactive de platine sur les structures modèles à base de platine greffées d'une composante organique qui a motivé nos efforts pour établir la détermination de ce paramètre. Dans les structures à base de carbone et d'azote, exemptes de platine, l'accessibilité des sites est une inconnue. Il

est donc particulièrement intéressant à l'avenir de procéder à la détermination de ce paramètre spécifique sur des structures synthétisées dans des conditions différentes qui sont susceptibles de contenir des types de sites en proportions relatives différentes et en quantités différentes. La mesure de l'épaisseur des couches actives formées apparaît incontournable puisqu'il semble que ce paramètre prend tout son sens lorsqu'il est exprimé en termes de cm^2 d'aire AO_2 par cm^3 de couche active. Les effets résultants des traitements électrochimiques en oxydation qui montrent une évolution tangible de la valeur brute du paramètre AO_2 , sont une première approche intéressante qui pourrait être complétée en ce sens par des mesures d'épaisseur. Mais il est aussi nécessaire de pouvoir obtenir des informations plus fines sur les modifications locales, à l'échelle nanométrique, induites par ces traitements, de manière à tenter de les corrélérer aux évolutions observées à l'échelle macroscopique par la modification de l'aire AO_2 . Ainsi, à l'avenir, la combinaison de la spectroscopie EELS (Electron Energie Loss Spectroscopy), des observations systématiques en microscopie électronique haute résolution, ou des mesures XPS à énergie incidente variable peuvent permettre de progresser sur ces aspects.

Un autre aspect des perspectives ouvertes par nos résultats concerne la corrélation qui pourrait éventuellement exister entre la valeur spécifique du paramètre S-AO_2 et les performances potentielles d'une structure poreuse donnée qui serait utilisée dans une pile à combustible. Pour progresser sur ce point, il serait nécessaire d'effectuer des mesures sur des cellules élémentaires de PEMFC. De même, il faudrait envisager de comparer des structures d'électrodes poreuses présentant des valeurs de S-AO_2 exprimées en termes de cm^2 d'aire AO_2 par cm^3 de couches actives significativement différentes. On peut se poser la question, de savoir quelle est la corrélation qui pourrait exister entre les valeurs de S-AO_2 et les résultats de mesures réalisées sur différentes structures en configuration d'électrode de diffusion des gaz.

Enfin, nos travaux ouvrent de nombreuses perspectives intéressantes dont certaines peuvent être illustrées par les questions suivantes :

- pour une structure donnée, comment évolue le paramètre S-AO_2 (ou sa valeur brute) en fonction des conditions dans lesquelles les mesures électrochimiques

sont réalisées ? On peut penser à l'effet du pH, ou à l'influence de « poisons » potentiels de la réduction de O_2 . A l'instar de ce qui est connu sur le platine, on peut en effet s'attendre par exemple à ce que la présence de monoxyde de carbone (ou d'autres espèces) dans le milieu électrolytique impacte directement la valeur d'aire d'électrode associée à la réduction de O_2 .

- La mesure de l'aire d'électrode poreuse peut-elle être réalisée pour d'autres réactions électrochimiques électrocatalysées ? Nous avons vu que l'utilisation des équations utilisées par la détermination de l'aire **AO₂** conduit à des résultats extrêmement cohérents bien que celles-ci soient établies pour des électrodes planes et une diffusion planaire. A partir du moment où des évolutions des potentiels de pics et des courants de pic en fonction de la vitesse de balayage sont conformes à ces équations pour une autre réaction, comme par exemple l'oxydation de l'hydrogène, est-il possible de déterminer une aire **AH₂** ?
- Enfin, nous pouvons nous poser la question du lien existant entre le paramètre **S-AO₂** et les mesures qui sont réalisées par électrodes tournantes, bien que les conditions de mesures soient drastiquement différentes. On peut effectivement penser que les évolutions que nous observons pour ce paramètre, mais aussi pour celle de la sélectivité en fonction du chargement en catalyseur, pourraient être reliées ? Y-a-t-il une corrélation entre la reproductibilité des mesures réalisées par électrodes tournantes et le fait que la structure étudiée présente des caractéristiques telles que la valeur de **S-AO₂** est indépendante du chargement en catalyseur ?

Bibliographie

1. A. Schmid, 1933, *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 1, p. 169.
2. Progress in synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. K. Lee, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson. 2006, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 35, pp. 507-522.
3. Department of Energy of USA. Annual Progress Report. 2004.
4. Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes. C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon, Y. Yan. 2, 2004, *Nano Letters*, Vol. 4, pp. 345-348.
5. The Triple Phase Boundary A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells. R. O'Hayre, D.M. Barnett, F.B. Prinz. 2, 2005, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152, pp. 439-444.
6. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effect on structure and performance. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi,. 2001, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, pp. 799-805.
7. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the ac impedance method. J.M. Song, S.Y. Cha, W.M. Lee. 2001, *Journal of Power Sources*, Vol. 94, pp. 78-84.
8. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. S.J. Lee, S.mukerjee, J. McBreen, Y.W. Rho, Y.T. kho, T.H. Lee. 1998, *Electrochim Acta*, Vol. 43, p. 3693.
9. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. S. Mukerjee, S.Srinivasan. 1993, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 357, p. 201.
10. Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of Platinum Ternary Alloy-Oxide in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. G. Tamizhmani, G.A.Capuano. 4, 1994, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 141, p. 968.
11. Reaction, Tuning Nanoparticle Catalysis for the Oxygen Reduction. S. Guo, S. Zhang, S. Sun. 2013, *Angewandte Chemie International Edition* , p. 8526.
12. The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells. N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, N.V. Minh, Y. Cao, M. Nogami. 2013, *Nano Energy*, Vol. 2, p. 636.
13. Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. D. Wang, L. Xin, R.

Hovden, H. Wang, Y. Yu, D.A. Muller, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña. 2013, *Nature Materials*, Vol. 12, p. 81.

14. Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells. T. Matsumoto, T. Komatsu, H. Nakano, K. Arai, Y. Nagashima, E. Yoo, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, J. Nakamura. 2004, *Catalysis today*, Vol. 90, pp. 277-281.

15. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi. 2004, *Journal of the electrochemical society*, Vol. 151, p. 125.

16. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. A. Smirnovaa, X. Dongb, H. Harab, A. Vasiliev, N. Sammesa. 2005, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, p. 149.

17. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. l'ie Pradourat, E. Chainet. 2004, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 350, p. 88.

18. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. W.Z. Li, C.H. Liang, W.J. Zhou, J.S. Qiu, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin. 2003, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, p. 6292.

19. Nanocomposite electrodes based on pre-synthesized organically capped platinum nanoparticles and carbon nanotubes. Part I: Tuneable low platinum loadings, specific H upd feature and evidence for oxygen reduction. B. Baret, P.-H. Aubert, M. Mayne- L'Hermite, M. Pinault, C. Reynaud, A. Etcheberry, H. Perez,. 54, 2009, *Electrochimica Acta*, pp. 5421-5430.

20. Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube-Supported Pt Catalyst Prepared by Metal Nanocolloidal Solution for a Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst. M. Eguchi, S. Yamamoto, M. Kikuchi, K. Uno, Y. Kobayash, M. Nishitani-Gamo, T. Ando. 3, 2011, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 62, p. 179.

21. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. X. Wang, W.Z. Li, Z.W. Chen, M. Waje and Y.S. Yan. 2006, *Journal of Power Source*, Vol. 158, pp. 154-159.

22. Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes. Xing, Y.C. 2004, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, p. 19255.

23. Z. Jiang, Z. Jiang. Carbon Nanotubes Supported Metal Nanoparticles for the Applications in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). INTECH. [En ligne] 2011. <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-growth-and-applications/carbon-nanotubes-supported-metal-nanoparticles-for-the-applications-in-proton-exchange-membrane-fuel>.

-
24. Carbon nanotubes decorating methods. A.D. Dobrzanska-Danikiewicz, D. Lukowiec, D. Cichocki, W. Wolany. 2013, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 61, p. 53.
25. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell. H.-T. Kim, J.-K. Lee, J. Kim. 2008, Journal of Power Sources, Vol. 180, p. 191.
26. Plasma based platinum nanoaggregates deposited on carbon nanofibers improve fuel cell efficiency. A. Caillard, C. Charles, R. Boswell, P. Brault, C. Coutanceau. 2007, Applied Physics Letters, Vol. 90, p. 223119.
27. The synthesis, characterization and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibers with controlled size and morphology as a catalyst support material of a polymer electrolyte membrane fuel cell. H. Ryu, F. Yuan. 2004, Nanotechnology, Vol. 15, p. 596.
28. Preparation and characterization of Pt-Based electrocatalysts on MWCNT for PEMFC. Z. Liu, X. Lin. 2002, Langmuir, Vol. 18, p. 4054.
29. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes. M. Carmo, V.A. Paganin. 2005, Journal of Power Sources, Vol. 142, p. 169.
30. Controllable Pt nanoparticles deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. Y. Mu, H. Lian. 2005, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, p. 22212.
31. Synthesis and Characterization of Functionalized Platinum Nanoparticles. H. Perez, J.-P. Pradeau, P.-A. Albouy, and J. Perez-Omil. 1999, Chemistry of Materials, pp. 11, 3460-3463.
32. Nanocomposite LB films based on crown based on crown derivatized platinum nanoparticles: synthesis, characterisation and electrical properties. H. Perez, V. Noël, S. Cavaliere-Jaricot, A. Etcheberry, P.-A. Albouy. 517, 2008, Thin Solid Films, pp. 755-763.
33. Evidence for high performances of low Pt loading electrodes based on capped platinum electrocatalyst and carbon nanotubes in fuel cell devices. H. Perez, A. Morin, L. Akrou, C. Cremona, B. Baret, J. Haccoun, S. Escribano, A. Etchberry. 2010, Electrochimica Acta, Vol. 55, p. 2358.
34. A New Fuel Cell Cathode Catalyst. Jasinski, R. 1964, Nature, Vol. 201, p. 1212.
35. Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells. H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann. 1976, Topics in Current Chemistry, Vol. 61, p. 133.
36. J.A.R. Van Veen, J.F. Van Barr, K.J. Kroese,. 1981, Journal of the Chemical Society, Faraday Trans., p. 2827.
37. D. Scherson, A.A. Tanaka, S.L. Gupta. D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E.B. Yeager. 1986, Electrochimica Acta, p. 1247.

-
38. Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction. S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager. 1989, *Journal of Applied Electrochemistry*, p. 19.
39. M.C. Martins Alves, J.P Dodelet, D. Guay, M. Ladouceur and G. Tourillon. 1992, *Journal of Physical Chemistry*, p. 10898.
40. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells. E. Proietti, F Jaouen, M. Lefevre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J-P Dodelet,. 2011, *JP Nature Communications Volume*, p. 416.
41. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet. 2009, *Nature*, Vol. 324, p. 71.
42. molecular oxygen reduction in PEM fuel cells: evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-based catalysts. J. P. Dodelet, M. Lefèvre. 2002, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, p. 8705.
43. O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory. R.A. Sidik, A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru, and Branko N. Popov. 2006, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 1787.
44. Porous nitrogen-doped carbon nanofibers as highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. J. Yin, Y. Qiu, J. Yu. 2013, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 32, p. 56.
45. Highly Efficient Metal-Free Growth of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes on Plasma-Etched Substrates for Oxygen Reduction. D. Yu, Q. Zhang, L. Dai. 43, 2010, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, p. 15127.
46. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. K. R. Lee, K.U. Lee, J.W. Lee, B.T. Ahn, S.I. Woo. 2010, *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, p. 1052.
47. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. L. Qu, Y. Liu, J-B Baek, L. Dai,. 3, 2010, *ACSnano*, Vol. 4, p. 1321.
48. Oxygen reduction at Fe–N-modified multi-walled carbon nanotubes in acidic electrolyte. T. Schilling, M. Bron. 2008, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, p. 5379.
49. Electrochemical performance of annealed cobalt–benzotriazole/CNTs catalysts towards the oxygen reduction reaction. A. Morozan, P. Jégou , B. Josselme, S. Palacin. 2011, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, p. 21600.
50. Carbon nitride nanotubulite – densely-packed and well-aligned tubular nanostructures. K. Suenaga, M.P. Johansson, N. Hellgren, E. Broitman, L.R. Wallenberg, C. Colliex, J.-E. Sundgren, L. Hultman. 1999, *Chemical Physics Letters*, Vol. 300, p. 695.
51. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes. R. Droppa Jr., P Hammer, A.C.M Carvalho, M.C dos Santos, F Alvarez. 2002, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 299, p. 874.

-
52. Direct preparation of carbon nanofibers electrodes via Pyrolysis of Iron (II) phthalocyanine: Electrocatalytic aspects for oxygen reduction. S. Maldonado, K.J. Stevenson. 2004, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, p. 11375.
53. Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. S. Maldonado, K.J. Stevenson. 2005, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 109, p. 4707.
54. Structure, composition and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping. S. Maldonado, S. Morin and K.J. Stevenson. 2006, *Carbon*, Vol. 44, pp. 1429-1437.
55. Oxygen reduction reaction catalyst prepared from acetonitrile pyrolysis over alumina supported Metal nanoparticles. U.S. Ozkan, P.H. Matter, E. Wang, M.A. Arias, E.J. Biddinger. 2006, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 18374.
56. carbon nanotubes with built-in FeN₄ active sites for electrocatalytic reduction of oxygen. J. Yang, D.J. Liu, N.N. Kariuki, L.X. 2008, *Chemical Communications*, Vol. 18, p. 329.
57. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell . Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao. 2008, *Applied Catalysis B*, Vol. 79, p. 89.
58. Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications . Z. Chen, D. Higgins, H. Toa, R.S. Hsu, Z. Chen,. 2009, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, p. 21008.
59. Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells. Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen. 2010, *Carbon*, Vol. 48, pp. 3057-3065.
60. Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction. S. Kundu, T.C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. Van Dommele, J.H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler. 2009, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, p. 14302.
61. Structural and morphological control of aligned nitrogendoped carbon nanotubes. H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. De'siletsb, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L. Lussier. 2010, *Carbon*, Vol. 48, p. 1498.
62. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q.Zhu and K. M. Thomas. 11, 1995, *Carbon*, Vol. 33, p. 1641.
63. origin of the large N1s Binding Energy in X-ray Photoelectron Spectra of Calcined Carbonaceous Materials. J. casanovas, J.M. Ricart, J. Rubio, F. Illas, J. M. Jiménez-mateos. 1996, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 118, p. 8071.
64. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts. E.J. Biddinger, D. von Deak and U.S. Ozkan. 2009, *Topics in Catalysis*, Vol. 52, pp. 1566-1574.

-
65. In search of the active site in nitrogen-doped carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction reaction. C.V. Rao, Carlos R. Cabrera, Y. Ishikawa. 2010, *Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 1, pp. 2622-2627.
66. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. L.F. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff. 2012, *Energy & Environmental Science*, Vol. 5, pp. 7936-7942.
67. Release of N₂ from the carbon nanotubes via high-temperature annealing. H.C. Choi, S.Y. Bae, W.-S. Jang, J. Park. 109, 2005, *Journal of Physical Chemistry B*, pp. 1683-1688.
68. Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment. K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, L.A. Elias, M. Terrones. 2011, *Nanoscale*, Vol. 3, p. 4359.
69. Formation of active sites for oxygen reduction reaction by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes. T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wagberg. 10, 2012, *ACS Nano*, Vol. 6, p. 8904.
70. A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2ed. New York : John Wiley, 2000.
71. Fuel cell technologies office. Energy Efficiency and renewable energy. [En ligne] 21 05 2013.
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/news_detail.html?news_id=19313.
72. An accurate evaluation for the activity of nano-sized electrocatalysts by a thin-film rotating disk electrode: Oxygen reduction on Pt/C. K. Ke, K. Hiroshima, Y. Kamitaka, T. Hatanaka, Y. Morimoto. 2012, *Electrochimica Acta*, Vol. 72, p. 120.
73. Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. Y. Garsany, O.A. Baturina, K.E. Swider-Lyons, S.S. Kocha. 2010, *Analytical Chemistry*, Vol. 82, p. 6321.
74. Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts. Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons. 2011, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 396.
75. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner. 2005, *Applied catalysis B: Environmental*, p. 9.
76. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications*, p.316 (Chapitre 22). New York : Wiley, 2003.
77. Impact of loading in RRDE experiments on Fe-N-C catalysts: two- or four-electron oxygen reduction? A. Bonakdarpour, M. Lefevre, R.Z. Yang, F. Jaouen, T. Dahn, J.-P. Dodelet. 6, 2008, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 11, p. B105.

-
78. Examination of Catalyst Loading Effects on the Selectivity of CNx and Pt/VC ORR Catalysts Using RRDE. E.J. Biddinger, D. von Deak, D. Singh, H. Marsh, B. Tan, D. S. Knapke, U. S. Ozkan,. 4, 2011, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158, p. 402.
79. Characterization of the unstability of 4-mercaptoaniline capped platinum nanoparticles solution by combining L.B. technique and X-ray photoelectron spectroscopy. F. Raynal, A. Etcheberry , S. Cavaliere, V. Noël, H. Perez. 2006, Applied Surface Science, Vol. 252, p. 2422.
80. Direct Electrocatalytical activity of capped platinum nanoparticles toward oxygen reduction . S. Cavaliere, F. Raynal, M. Herlem, A. Etcheberry, H. Perez. 2004, Solid State and Electrochemical Letters, Vol. 10, p. A358.
81. S. Cavaliere, Films de Langmuir-Blodgett à base de nanoparticules de platine à enrobage organique modifié : élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. Thèse de l'Université de Versailles Saint Quentin, 2006.
82. Oxygen reduction at pre-synthesized organically capped platinum nanoparticles assembled in mixed Langmuir Blodgett films: evolutions with the platinum amount and leveling of the electrochemical response after fatty acid removal. S. Cavaliere, J. Haccoun, A. Etcheberry, M. Herlem, H. Perez,. 2008, Electrochimica Acta, Vol. 53, p. 5992.
83. Polymer-Grafted-Platinum Nanoparticles: From Three-Dimensional Small-Angle Neutron Scattering Study to Tuneable Two-Dimensional Array Formation. G. Carrot, F. Gal, C. Cremona, J.Vinas, H. Perez. 2009, Langmuir, p. 25.
84. Water-soluble polymer-grafted platinum nanoparticles for the subsequent binding of enzymes. synthesis and SANS. F. Gal, V. Noel, H. Perez, G. Carrot. 50, 2012, Journal of Polymer Science Part A, p. 289.
85. Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers. M.Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite. 2005, Nano Letters, Vol. 5 (12), p. 2394.
86. The cooling step in MWNT growth by CVD : revelatory of the nature and physical state of catalytic particles. V. Heresanu, C. Castro, J. Cambedouzou, M. Pinault, O. Stephan, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, P. Launois,. 2008, Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, p. 7371.
87. Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes : first in-situ and time-resolved X-ray diffraction analysis. P. Landois, S. Rouziere , M. Pinault, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L'Hermite, P. Launois,. 11, 2011, Phys. Status Solidi B, Vol. 248, p. 2449.
88. Nanocomposite electrodes based on pre-synthesized organically grafted platinum nanoparticles and carbon nanotubes. III: Determination of oxygen reduction reaction selectivity and specific area of porous electrode related to the oxygen reduction reaction. X. Cheng, F. Volatron, E. Pardieu, A. Borta, G. Carrot, C. Reynaud, M. Mayne, M. Pinault,A. Etcheberry, H. Perez,. 89, 2013, Electrochimica Acta, pp. 1-12.

-
89. B. Baret, Composites nanotubes de carbone-nanoparticules de platine enrobées pour électrodes de pile à combustible. Thèse de l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, 2009.
90. A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamental and Application* 2nd ed. New York : John Wiley & sons, 2001.
91. H₂O₂ release during oxygen reduction reaction on Pt nanoparticles . A. Bonakdarpour, T.R. Dahn, R.T. Atanasosoki, M.K. Debe, J.R. Dahn. 2008, *Electrochemical and solid state letters*, Vol. 11, p. 208.
92. Platinum and non-platinum nanomaterials for the molecular oxygen reduction reaction. N. Alonso-Vante, 2010, *ChemPhysChem*, Vol. 11, p. 2732.
93. The steady-state kinetics of peroxidase with 2,2'-azino-di-(3-ethyl-benzthiazoline-6-sulphonic acid) as chromogen. R.E. Bardsley, W.G.Childs. 1975, *Biochemical Journal*, Vol. 145, pp. 93-103.
94. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review. N.M. Markovic, T.J.Schmidt, V.Stamenkovic, P.N.Ross. 2, 2001, *Fuel Cells*, Vol. 1, pp. 105-116.
95. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube arrays with High Electrocatalytic activity for Oxygen Reduction. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai. 2009, *Science*, Vol. 323, pp. 760-764.
96. The ABTS-HRP System as an Alternative Method to RRDE for the Determination of the Selectivity of the Oxygen Reduction Reaction. X. Cheng, L. Challier, A. Etcheberry, V. Noël, H. Perez. 2012, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, p. 6247.
97. Nanocomposite electrodes based on pre-synthesized organically capped platinum nanoparticles and carbon nanotubes.PartII:Determination of diffusion area for oxygen reduction reflects platinum accessibility. G. March, F.Volatron, F.Lachaud, X.Cheng, B.Baret, M.Pinault, A.Etcheberry, H.Perez. 56, 2011, *Electrochimica Acta* 56, pp. 5151-5157.
98. Oxygen reduction at nanostructured electrodes assembled from polyacrylate-capped Pt nanoparticles in polyelectrolyte. Z.G. Estephan, L. Alawieh, L.I. Halaoui. 111, 2007, *Journal of Physical Chemistry C*, p. 8060.
99. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. H.S. Wroblowa, Y.C. Pan, G. Razumney. 1976, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 69, p. 195.
100. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: theory. T.J. Davies, R.G. Compton. 585, 2005, *Electroanalytical Chemistry*, p. 63.
101. Diffusion-controlled current at the stationary finite disk electrode: theory. K. Aoki, J. Osteryoung. 1981, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 19, p. 122.
102. Chronoamperometric current at finite disk electrodes. D. Shoup, A. Szabo. 140, 1982, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 237.

-
103. Electroanalysis using macro-, micro-, and nanochemical architectures on electrode surfaces. bulk surface modification of glassy carbon microspheres with gold nanoparticles and their electrical wiring using carbon nanotubes. X. Dai, G.G. Wildgoose, C. Salter, A. Crossley, R.G. Compton. 2006, *Analytical Chemistry*, Vol. 78, pp. 6102-6108.
104. Real surface area measurements in electrochemistry. S. Trasatti, O.A. Petrii. 63, 1991, *Pure and Applied Chemistry*, p. 771.
105. Investigating the concept of diffusional independence. Potential step transients at nano- and micro-electrode arrays: theory and experiment. D. Menshikau, X.-J. Huang, N.V. Rees, F.J. Del Campo, F.X. Munoz, R.G. Compton. 134, 2009, *Analyst*, p. 343.
106. S. Tianma, C.J. Powell, D.R. penn. 1991, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 17, p. 927.
107. S. Tianma, C.J. Powell, D.R. penn,. 1994, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 21, p. 165.
108. C.J. Powell, A. Jablonski. 1999, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 28, p. 19.
109. Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy. C.J. Powell, A. Jablonski. 2009, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol. 601, p. 54.
110. Oxygen reduction reaction catalyst prepared from acetonitrile pyrolysis over alumina supported Metal nanoparticles. P. H. Matter, E Wang, M.A. Arias, E.J. Biddinger and U.S. Ozkan. 2006, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, p. 18374.
111. Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquide-phase reaction. K. Chizari, Izabela Janowska, Matthieu Houllé, Ileana Florea, Ovidiu Ersen, Thierry Romero, Pierre Bernhardt, Marc Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu. 2010, *Applied catalysis*, Vol. 380, pp. 72-80.
112. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. P.H. Matter, L. Zhang, U.S. Ozkan. 2006, *Journal of Catalysis*, Vol. 239, p. 83.
113. Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS. S. Krzysztof, D. Roman, P. Zofia, W. Stefan. 10, 1995, *Carbon*, Vol. 33, pp. 1383-1392.
114. Low-Temperature Oxidation of Nitrided Iron Surfaces. J. Torres, C. C. Perry, Stephen J. Bransfield, D.H. Fairbrother. 2003, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, pp. 5558-5567.
115. The initial oxidation of ϵ -Fe₂N_{1-x}: an XPS investigation . P.C.J. Graat, M.A. J. Somers, E.J. Mittemeijer. 1998, *Applied Surface Science*, Vol. 136, p. 238.
116. Experimental and theoretical studies on the structure of N-doped carbon nanotubes: Possibility of intercalated molecular N₂. H.C. Choi, S.Y. Bae, J.P.K. Seo, C. Kim, B. Kim. 23, 2004, *Applied Physics Letters*, Vol. 85, p. 5742.
117. Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N₂ in CN_x nanotubes . M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, M. Rühle. 2000, *Chemical Communications*, Vol. 23, p. 2335.

-
118. Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R.Kamalakaran, T.Seeger, D. Golberg, M. Rühle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones. 2004, Chemical Physics Letters, Vol. 396, p. 167.
119. Energy splitting of core electron levels in paramagnetic molecules. J. Hedman, P.F. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn. 1969, Physics Letters, Vol. 29A, p. 178.
120. Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment. K. Fujisawa, Tomohiro Tojo, Hiroyuki Muramatsu Ana L. Elias and Mauricio Terrones. 2011, Nanoscale, Vol. 3, p. 4359.
121. Carbon nanotube growth mechanism investigated by ion beam analysis Nuclear Instruments and Methods . H. Khodja, M. Pinaultb, M. Mayne-L’Hermiteb, C. Reynaud. 2006, Physics Research B, Vol. 249, p. 523.
122. P. Berger, G. Revel. Technique de l'ingénieur. [En ligne] 2013. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-nucleaires-d-analyse-42389210/microsonde-nucleaire-p2563/>.
123. Role of nitrogen in the formation of HC-N films by CH₄/N₂ Barrier Discharge Plasma:Aliphatic Tendency. A. Majumdar, Gobind Das, Kaleswara Rao Basvani, Joachim Heinicke and Rainer Hippler. 2009, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 113, pp. 15734-15741.
124. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis. 2008, Carbon, Vol. 46, pp. 833-840.
125. XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak. Estrade-Szwarckopf, H. 2004, Carbon, Vol. 42, p. 1713.
126. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. T.I.T. Okpalugo, P.Papakonstantinou, H.Murphy, J.McLaughlin, N.M.D. Brown. 2005, Carbon, Vol. 43, pp. 153-161.
127. X-ray absorption spectroscopy by full-field X-ray microscopy of a thin graphite flake: Imaging and electronic structure via the carbon K-edge . C. Bittencourt, A. P. Hitchcock, X. Ke, G. Van Tendeloo, C. P. Ewels, P. Guttman Beilstein. 2012, Journal of Nanotechnology, Vol. 3, p. 345.
128. X-ray absorption spectra of graphene from first-principles simulations . W. Hua, B. Gao, S. Li, H. Agren Y. Luo. 2010, Physical Review B , Vol. 82, p. 155433.
129. Oxygen dissociation on nitrogen-doped single wall nanotube: A first-principles study . B. Shan, K. Cho. 2010, Chemical Physics Letters, Vol. 492, p. 131.

-
130. Raman microprobe studies on carbon materials. A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon. 8, 1994, Carbon, Vol. 32, pp. 1523-1532.
131. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : Spectral analysis and structure information. A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grobe, R. Niessner, U. Poschl. 2005, Carbon, Vol. 43, pp. 1731-1742.
132. Raman spectra of graphite. F. Tuinstra, Koenig J. L. 1970, Journal of chemical physics, Vol. 53, p. 1126.
133. Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery. 1990, Chemistry of Materials, Vol. 2, pp. 557-563.
134. Raman Spectrum of Graphite. F. Koenig, J.L. Tuinstra. 3, 1970, Journal of Chemical Physics, Vol. 55, p. 1126.
135. Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials, T. Jawhari, A. Roid, J. Casado. 11, 1995, Carbon, Vol. 33, pp. 1561-1565.
136. Enhanced eletrical conductivites of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment. K.Fujisawa, Tomohiro Tojo, Hiroyuki Muramatsu Ana L. Elias and Mauricio Terrones. 2011, Nanoscale, Vol. 3, p. 4359.
137. Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes. K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, Y. Gogotsi. 2006, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 8, p. 615.
138. Fuel Cell Cathode Catalyst with Heme-Like Structure Formed from Nitrogen of Glycine and Iron. J. Maruyama, I. Abe. 154, 2007, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 3, p. B297.
139. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts. U.S. Ozkan, E.J. Biddinger, D. von Deak. 2009, Topics in Catalysis, Vol. 52, pp. 1566-1574.
140. Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, U.I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J.R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E.A. Ustinov. 8, 2009, Applied Materials and Interfaces, Vol. 1, pp. 1623-1639.
141. ESR, XPS, and thin-film RRDE characterization of nano structured carbon materials for catalyst support in PEM fuel cells. M.J. Larsen, Skou, Eivind M. 2012, Journal of Power Sources, Vol. 202, pp. 35-46.